

10/061972

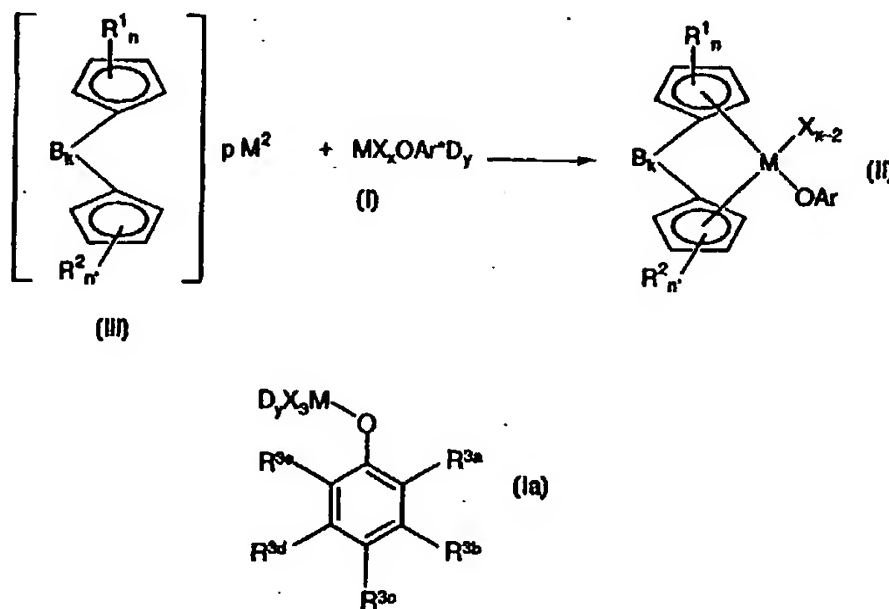
PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07F 17/00, C08F 10/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/31091
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juni 2000 (02.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08854 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1999 (18.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 54 350.6 25. November 1998 (25.11.98) DE 199 12 576.7 19. März 1999 (19.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; D-55116 Mainz (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BINGEL, Carsten [DE/DE]; Elsa-Brandström-Strasse 13-15, D-65830 Krißfel (DE). BRINTZINGER, Hans-Herbert [DE/CH]; Unterdorfstrasse 17, CH-8274 Tägerwilen (CH). DAMRAU, Hans-Robert-Hellmuth [DE/DE]; Bodanstrasse 21, D-78462 Konstanz (DE). (74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. = 45 P 6,620,953 102(9) us. cl. 1-7, 12-16	

Overcome by
Amend..

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MONOARYLOXY-ANSA-METALLOCENES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MONOARYLOXY-ANSA-METALLOCENEN



(57) Abstract

The invention relates to a method for producing monoaryloxy metallocenes of formula (II), characterized in that a ligand starting compound of formula (III) is reacted with a transition metal compound of formula (I). In these formulas the symbols have the meanings given in the claims. A special embodiment of the invention relates to the stereoselective production of monoaryloxy metallocenes using a transition metal compound of formula (Ia).

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Monoaryloxy-Metallocenen der Formel (II), dadurch gekennzeichnet, daß eine Ligandausgangsverbindung der Formel (III) mit einer Übergangsmetallverbindung der Formel (I) umgesetzt wird, wobei die Symbole die in den Ansprüchen angegebene Bedeutung haben. Eine spezielle Ausführungsform betrifft die stereoselektive Herstellung von Monoaryloxy-Metallocenen unter Verwendung einer Übergangsmetallverbindung der Formel (Ia).

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Monoaryloxy-Ansa-Metallocenen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein stereoselektives Syntheseverfahren zur Herstellung von Monoaryloxy-Ansa-Metallocenen sowie deren Verwendung in der Polymerisation von Olefinen.

- 10 Metallocene können, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren Co-Katalysatoren, als Katalysatorkomponente für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen verwendet werden. Insbesondere werden als Katalysatorvorstufen halogenhaltige Metallocene eingesetzt, die sich beispielsweise durch ein Aluminoxan in einen polymerisationsaktiven kationischen Metallocenkomplex überführen lassen (EP-A-129368).

- Metallocene sind nicht nur hinsichtlich der Polymerisation von Olefinen von großem Interesse, sie können auch als Hydrier-, Epoxidierungs-, Isomerisierungs- und C-C-Kupplungskatalysatoren eingesetzt werden (Chem. Rev., 92 (1992), 965-994).

- Die Herstellung von Metallocenen ist an sich bekannt (US 4,752,597; US 5,017,714; EP-A-320762; EP-A-416815; EP-A-537686; EP-A-669340; H.H. Brintzinger et al., Angew. Chem., 107 (1995), 1255; H.H. Brintzinger et al., J. Organomet. Chem. 232 (1982), 233). Dazu können zum Beispiel Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen mit Halogeniden von Übergangsmetallen wie Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Cer und Thorium umgesetzt werden.

- Literaturbekannt ist weiterhin, daß Metallocene beispielsweise durch Reaktion von Cyclopentadienen mit Amiden der Gruppe 4 des Periodensystems der Elemente (PSE) erhalten werden können (US 5,597,935; R.F. Jordan et al., Organometallics, 15 (1996), 4030).

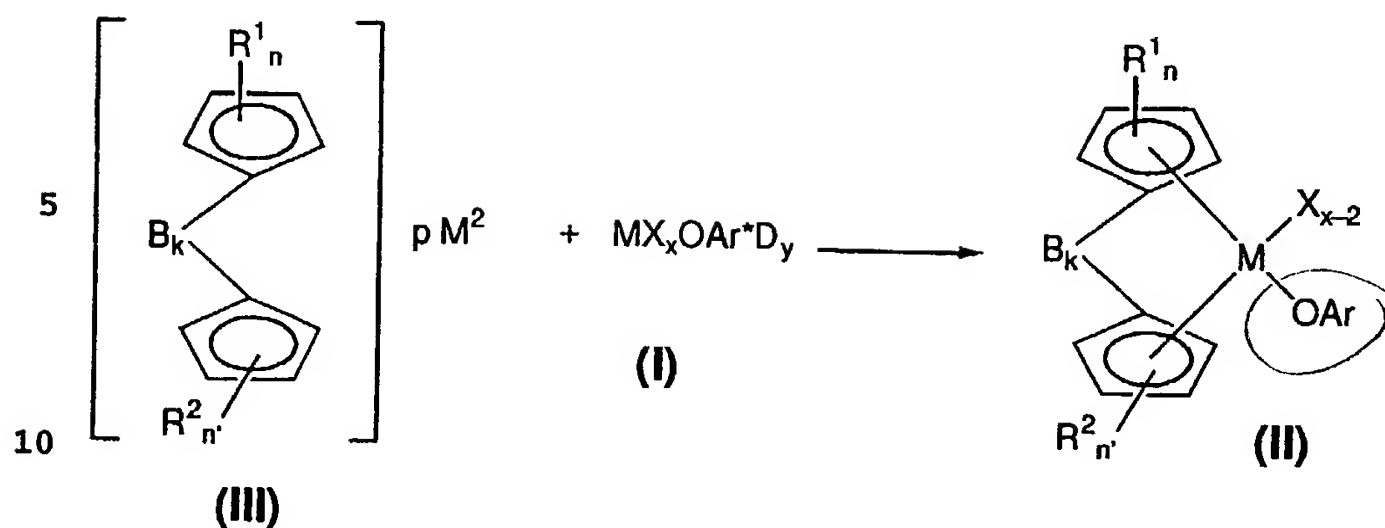
- Für die Herstellung von isotaktischem Polypropylen (i-PP) werden in der Regel ansa-Metallocenhalogenide in ihrer racemischen Form eingesetzt. Als besonders leistungsfähig und damit technisch relevant haben sich die substituierten racemischen Ansa-Bis-Indenyl-Zirkonocendichloride herausgestellt (EP 0485823, EP 0549900, EP 0576970, WO 98/40331). Diese technisch interessanten Metallocendichloride sind überwiegend schwer lösliche Verbindungen, wodurch beispielsweise die Aufreinigung dieser racemischen Metallocene durch Umkristallisation sehr erschwert wird.

Die gewünschten substituierten racemischen Ansa-Bis-Indenyl-Metallocendichloride fallen bei ihrer Herstellung in der Regel zusammen mit den Meso-Formen als 1 zu 1 Rac/Meso-Diastereomere gemische an, wodurch die Ausbeuten an den gewünschten Rac-Metallocenen bezogen auf die kostbaren Ligand-Ausgangsverbindungen stark begrenzt sind. Die bei der Herstellung gebildeten Rohprodukte enthalten neben den Diastereomere gemischen noch anorganische Nebenprodukte (z. B. Salze) und organische Nebenprodukte (z. B. nicht umgesetzte substituierte Cyclopentadienylliganden). Bei der Verwendung von Metallocenen als Katalysatorkomponente, sowohl in homogenen als auch in heterogenisierten Katalysatorsystemen, beeinträchtigen die Nebenprodukte, insbesondere die Meso-Form des Metallocens, die Katalysatoraktivität bei der Olefinpolymerisation und die Spezifikation des Polymers (zum Beispiel zu hohe extrahierbare Anteile im i-PP). Für die Abtrennung der verschiedenen Nebenprodukte sind verschiedene Methoden bekannt (US-A-5,455,366, EP-A-0576970, DE-A-19547247, DE-A-19547248, US-A-5,556,997).

- 20 Auf Grund der oben beschriebenen Rac/Meso-Problematik und der aufwendigen Aufreinigung liegen die Kosten für die Herstellung der Ansa-Metallocene-Katalysatorkomponente noch nicht in einem wünschenswerten Bereich.
- 25 Es stellte sich somit die Aufgabe, ein wirtschaftlicheres Verfahren zur Herstellung gut aufzureinigender racemischer Metallocene zu finden, welches insbesondere zur Herstellung von racemischen substituierten Ansa-Bisindenyl-Metallocenen geeignet ist, die direkt als Katalysatorkomponenten in der Propylenpolymerisation eingesetzt werden können.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß diese Aufgabe durch Verwendung von speziellen Übergangsmetallverbindungen der Formel (I) zur Herstellung von Metallocenen der Formel (II) gelöst wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von gut löslichen und leicht aufzureinigenden Monoaryloxy-Metallocenen der Formel (II), wobei eine Ligandausgangsverbindung (III) mit einer Übergangsmetallverbindung der Formel (I) umgesetzt wird,



wobei

15

M ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf, besonders bevorzugt Zirkonium,

20 X

ein Halogenatom, insbesondere Chlor, ist,

Ar

eine C₆-C₄₀-kohlenstoffhaltige aromatische Gruppe ist, bevorzugt C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl, besonders bevorzugt eine mit C₁-C₆-Alkyl und/oder C₆-C₁₀-Aryl-Resten substituierte C₆-C₁₄-Arylgruppe,

25

D

ein neutraler lewisbasischer Ligand ist, bevorzugt ein linearer, cyclischer oder verzweigter Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphor-haltiger Kohlenwasserstoff, besonders bevorzugt ein Ether, Polyether, Amin oder Polyamin,

30

35 M²

Li, Na, K, MgCl, MgBr, Mg oder Ca ist,

R¹

gleich oder verschieden sind und Si(R¹²)₃ ist, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl,

40

oder R¹ eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Arylalkyl,

45

C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl ist,

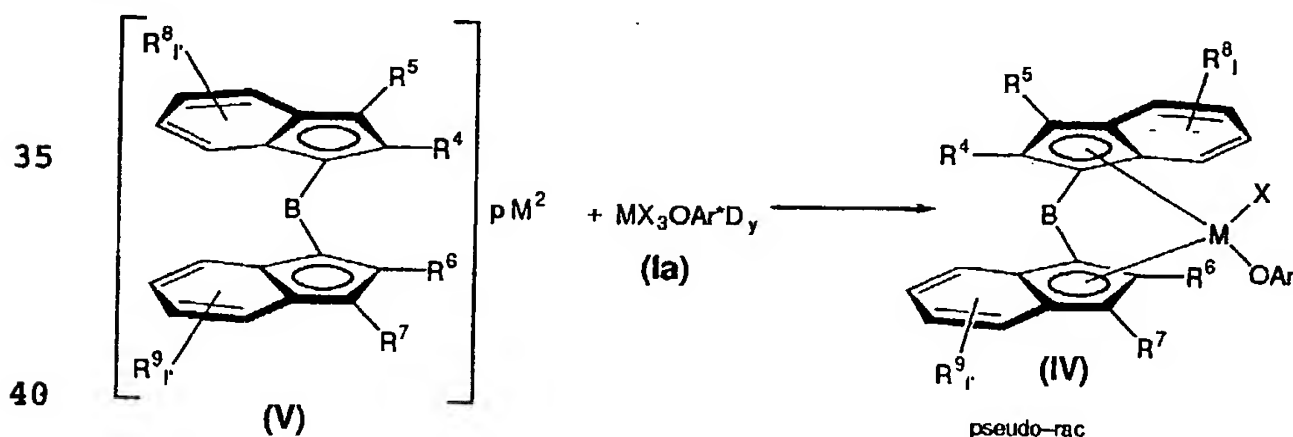
- 5 oder zwei oder mehrere Reste R¹ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- 10 R² gleich oder verschieden sind und Si(R¹²)₃ ist, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₁₄-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl,
- 15 oder R² eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl ist,
- 20 oder zwei oder mehrere Reste R² können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R² und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- 30 x gleich der Oxidationszahl von M minus 1 ist,
- n gleich 1 bis 5 für k = 0, und n gleich 0 bis 4 für k = 1 ist,
- 35 n' gleich 1 bis 5 für k = 0, und n' gleich 0 bis 4 für k = 1 ist,
- k gleich Null oder 1 ist, wobei für k = 0 ein unverbrücktes Metalloccen, für k = 1 ein verbrücktes Metalloccen vorliegt, wobei k = 1 bevorzugt ist, und
- 40 p gleich 1 für zweifach positiv geladene Metallionen oder 2 für einfach positiv geladene Metallionen oder Metallionenfragmente,
- 45 y eine Zahl zwischen 0 und 2 ist,

B ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet.

Beispiele für B sind Gruppen $M^3R^{13}R^{14}$, worin M^3 Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden eine C_1 - C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist B gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $Si(CH_3)(SiR^{20}R^{21}R^{22})$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, o - C_6H_4 oder $2,2'-(C_6H_4)_2$. Wobei $R^{20}R^{21}R^{22}$ gleich oder verschieden eine C_1 - C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{14} -Aryl bedeuten. B kann auch mit einem oder mehreren Resten R^1 und/oder R^2 ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (II) hergestellt, bei denen k gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C_1 - C_{20} -kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{18} -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung, insbesondere ein Verfahren zur stereoselektiven Herstellung, von gut löslichen Ansa-Monoaryloxy-Bisindenyl-Metallocenen der Formel (VI), wobei eine Ligandausgangsverbindung (V) mit einer Übergangsmetallverbindung der Formel (Ia) umgesetzt wird,



+ pseudo-meso

wobei
pseudo-rac >
pseudo-meso

45

worin

- M gleich Ti, Zr oder Hf ist, besonders bevorzugt Zirkonium,
- X ein Halogenatom, insbesondere Chlor, ist,
- 5 Ar eine C₆-C₄₀-kohlenstoffhaltige aromatische Gruppe ist, bevorzugt C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl, besonders bevorzugt eine mit C₁-C₆-Alkyl und/oder C₆-C₁₀-Aryl-Resten substituierte C₆-C₁₄-Arylgruppe,
- 10 D ein neutraler lewisbasischer Ligand ist, bevorzugt ein linearer, cyclischer oder verzweigter Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphor-haltiger Kohlenwasserstoff, besonders bevorzugt ein Ether, Polyether, Amin oder Polyamin,
- 15 M² Li, Na, K, MgCl, MgBr, Mg oder Ca ist,
- 20 R⁴, R⁶ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₁₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₅-C₁₈-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₁₂-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₂₀-Alkylaryl ist,
- 25 30 R⁵, R⁷ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀- kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₁₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₅-C₁₈-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₁₂-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₂₀-Alkylaryl sind,
- 35 40 R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, Halogenatom oder eine C₁-C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuteten, bevorzugt eine lineare oder verzweigte C₁-C₁₈-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, Toly, Xyl, tert.-Butylphenyl, Ethylphenyl, Di-tert.-butyl-phenyl, Naphthyl,
- 45

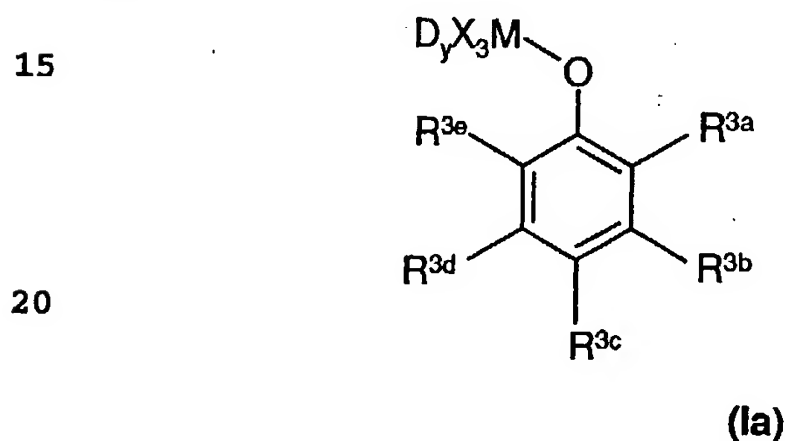
- 5 Acenaphthyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, C₅-C₁₈-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₁₂-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₂₀-Alkylaryl sind, und zwei Reste R⁸ oder R⁹ ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann,
- 10 1, 1' gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 sind,
- 15 p gleich 1 für zweifach positiv geladene Metallionen oder 2 für einfach positiv geladene Metallionen oder Metallionenfragmente,
- y eine Zahl zwischen 0 und 2 ist,
- 20 B ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet.
- Beispiele für B sind Gruppen M³R¹³R¹⁴, worin M³ Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist, bevorzugt Kohlenstoff und Silizium, und R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden Wasserstoff, eine
- 25 C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist B gleich CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, C(CH₃)₂, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (CH₃)₂Sn, (C₆H₅)₂C, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, Si(CH₃)(SiR²⁰R²¹R²²), (C₆H₅)₂Ge, (C₆H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si, CH₂Si(CH₃)₂,
- 30 o-C₆H₄ oder 2,2'-(C₆H₄)₂. Wobei R²⁰R²¹R²² gleich oder verschieden eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl bedeuten.
- Bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung, insbesondere zur
- 35 stereoselektiven Herstellung, von gut löslichen Ansa-Monoaryloxy-Bisindenyl-Metallocenen der Formel (VI), wobei eine Ligandausgangsverbindung (V) mit einer Übergangsmetallverbindung der Formel (Ia) umgesetzt wird,
- 40 worin
- M gleich Zirkonium ist,
- X Chlor ist,
- 45

- Ar eine C₆-C₃₀-kohlenstoffhaltige aromatische Gruppe ist, bevorzugt eine mit C₁-C₆-Alkyl und/oder C₆-C₁₀-Aryl substituierte C₆-C₁₄-Arylgruppe, C₅-C₁₃-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl oder fluorhaltiges C₆-C₁₀-Aryl, besonders bevorzugt eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, die in mindestens einer der beiden Ortho-Positionen zum Sauerstoff mit einer C₁-C₁₀-kohlenstoffhaltigen Gruppe, wie beispielsweise einer C₁-C₆-Alkyl- und/oder C₆-C₁₀-Aryl-Gruppe substituiert ist,
- D ein neutraler lewisbasischer Ligand ist, bevorzugt ein Ether, Polyether, Amin oder Polyamin, wie beispielsweise Diethylether, Dibutylether, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran oder N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin,
- M² Li, Na, K, MgCl, MgBr, Mg oder Ca, bevorzugt Li, Na, Mg, ist
- R⁴, R⁶ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, bevorzugt eine Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder Octyl, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl sind,
- R⁵, R⁷ gleich Wasserstoffatome sind,
- R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, Halogenatom oder eine C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, bevorzugt eine lineare oder verzweigte C₁-C₈-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkylalkenyl, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, Toly, Xyl, tert.-Butylphenyl, Ethylphenyl, Di-tert.-butyl-phenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, C₅-C₁₈-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₁₂-Arylalkyl, C₇-C₁₂-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₈-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₁₂-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₁₂-Alkylaryl ist,
- 1, 1' gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 ist,
- p gleich 1 für zweifach positiv geladene Metallionen oder 2 für einfach positiv geladene Metallionen oder Metallionenfragmente,

- y eine Zahl zwischen 0 und 2 ist,
- B ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet, wobei bevorzugt B gleich
- 5 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$, CH_2CH_2 , CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$ ist, besonders bevorzugt $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, CH_2 und CH_2CH_2 ist.

Die Ansa-Monoaryloxy-Bisindenyl-Metallocene der Formel (IV), die

10 Pseudo-Rac-Form, wird gegenüber der entsprechenden Pseudo-Meso-Form bevorzugt gebildet, wenn speziell substituierte Aryloxyreste in der Übergangsmetallverbindung der Formel (Ia) verwendet werden,



25 wobei

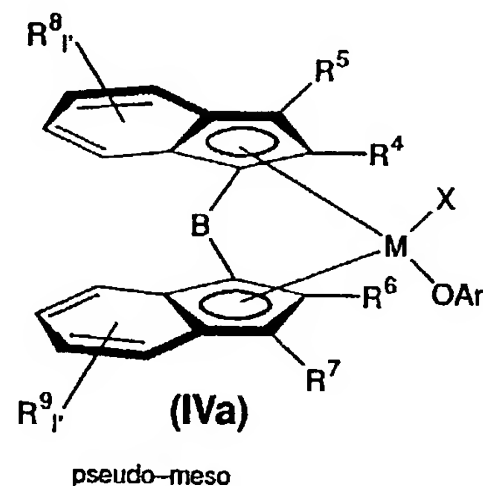
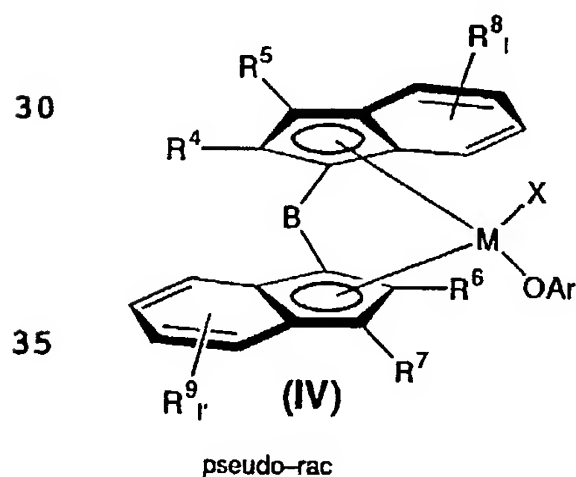
- M Ti, Zr oder Hf, besonders bevorzugt Zirkonium ist,
- X ein Halogenatom, insbesondere Chlor, ist,
- 30 D ein neutraler lewisbasischer Ligand ist, bevorzugt ein linearer, cyclischer oder verzweigter Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphor-haltiger Kohlenwasserstoff, besonders bevorzugt ein Ether, Polyether, Amin oder Polyamin,
- 35 R^{3a} Halogen oder $\text{Si}(\text{R}^{12})_3$ ist, worin R^{12} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{14} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_6 - C_{10} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{14} -Arylalkyl oder C_7 - C_{14} -Alkylaryl,
- 40 oder R^{3a} eine C_1 - C_{30} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{25} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl, C_1 - C_{10} -Alkyloxy, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, fluor-
- 45

haltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl ist,

5 R^{3b} bis R^{3e} gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen oder eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₁-C₁₀-Alkyloxy, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl sind, oder zwei oder mehrere Reste R^{3a} bis R^{3e} können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R³ und die sie verbindenden Atome des Benzolringes ein C₄ bis C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann, und

y eine Zahl zwischen 0 und 2 ist.

20 Die bevorzugte Bildung (stereoselektive Reaktion) der Pseudo-Rac-Form (IV) gegenüber der Pseudo-Meso-Form (IVa) bedeutet, daß im Metallocen-Rohprodukt nach der Synthese das Verhältnis von Pseudo-Rac/Pseudo-Meso größer 1 ist, bevorzugt größer 2, besonders bevorzugt größer 4 und ganz besonders bevorzugt größer 8 ist.



40 Besonders bevorzugt werden bei dem stereoselektiven Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (IV) Übergangsmetallverbindungen der Formel (Ia) eingesetzt,

wobei

45

M Zirkonium ist,

- X Chlor ist,
- D ein neutraler Sauerstoff- oder Stickstoffhaltiger lewis-
basischer Ligand ist, bevorzugt ein Ether, Polyether,
5 Amin oder Polyamin, wie beispielsweise Diethylether, Di-
butylether, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran oder
N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin
- 10 R^{3a} Halogen oder eine C₁-C₁₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, be-
vorzugt C₁-C₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, iso-Propyl,
tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₈-Alkenyl,
C₃-C₈-Alkylalkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₅-C₉-Heteroaryl,
C₁-C₄-Alkyloxy, C₆-Aryloxy, C₇-C₁₀-Arylalkyl, C₇-C₁₀-Alky-
laryl, ist
- 15 R^{3b} bis R^{3e} gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen oder eine
C₁-C₁₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₈-Alkyl,
wie Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl
oder Octyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkylalkenyl,
20 C₆-C₁₀-Aryl, C₅-C₉-Heteroaryl, C₁-C₄-Alkyloxy, C₆-Aryloxy,
C₇-C₁₀-Arylalkyl, C₇-C₁₀-Alkylaryl, ist oder zwei oder
mehrere Reste R^{3a} bis R^{3e} können so miteinander verbunden
sein, daß die Reste R³ und die sie verbindenden Atome des
Benzolringes ein C₄ bis C₈-Ringsystem bilden, welches
25 seinerseits substituiert sein kann, und
- y eine Zahl zwischen 0 und 2 ist.

Ganz besonders bevorzugt werden bei dem stereoselektiven Verfah-
30 ren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (IV) Übergangsmet-
allverbindungen der Formel (Ia) eingesetzt,

wobei

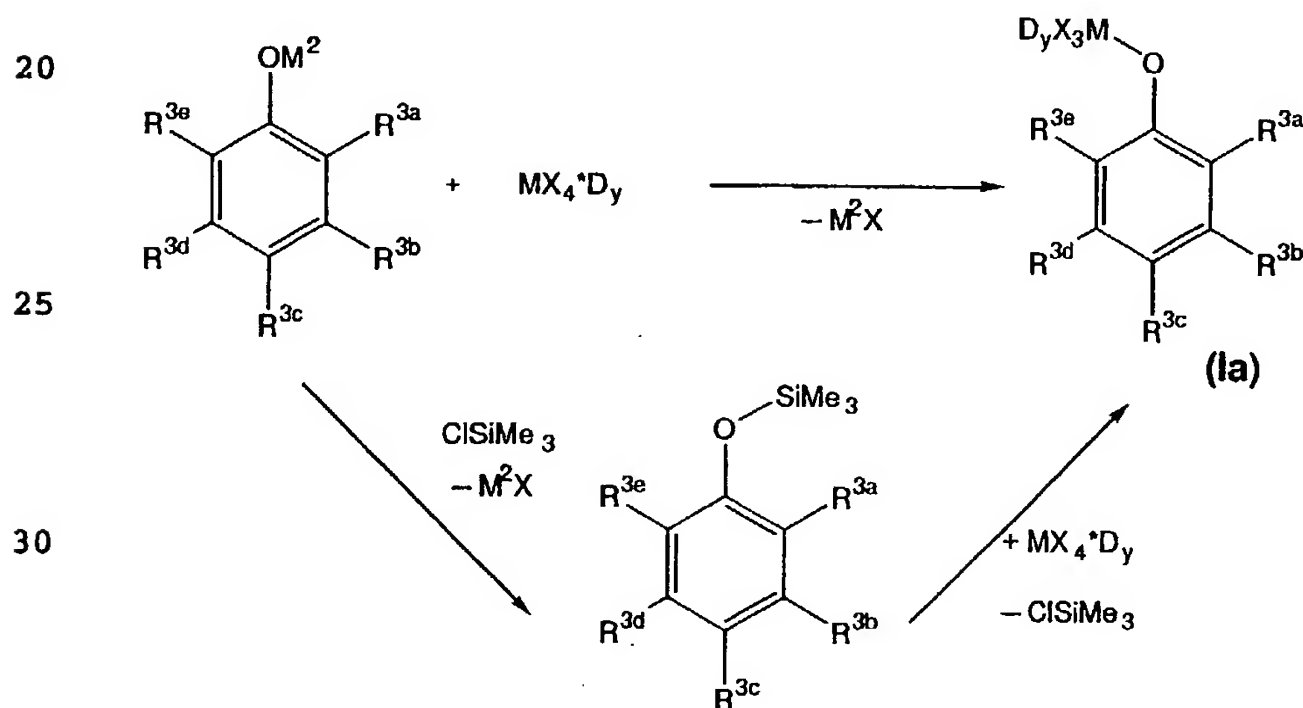
- 35 M Zirkonium ist,
- X Chlor ist,
- D Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan oder N,N,N',N'-Tetra-
40 methylethyldiamin ist,
- R^{3a} Chlor, Brom oder eine C₁-C₁₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe,
bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, iso-Propyl,
tert.-Butyl oder Cyclohexyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₆-C₁₀-Aryl,
45 ist

R^{3b} bis R^{3d} gleich oder verschieden Wasserstoff, Chlor, Brom oder eine C_1 - C_{10} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl oder Cyclohexyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_6 - C_{10} -Aryl, ist oder zwei oder mehrere Reste R^{3a} bis R^{3e} können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^3 und die sie verbindenden Atome des Benzolringes ein C_4 bis C_6 -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann, und

10 y eine Zahl zwischen 0 und 2 ist.

Die Synthese von Übergangsmetallverbindungen der Formeln (I) und (Ia) ist prinzipiell literaturbekannt (M. Mitani et al., Polymer Bulletin 34 (1995), Seiten 199 bis 202; H. Yasuda et al., J. Organomet. Chem. 493 (1994), Seiten 105 bis 116).

Die Darstellung kann nach folgenden beiden Wegen erfolgen:



35 wobei die Symbole und Indices die gleiche Bedeutung wie oben haben.

Im ersten Fall wird ein Alkali- oder Erdalkali-Aryloxy-Salz direkt mit einem Tetrahalogenid der 4. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie Titan-, Zirkonium- oder Hafniumtetrachlorid, vorteilhaft in Form des Bis-THF-Adduktes zur Verbindung (Ia) umgesetzt.

Im zweiten Fall wird das Alkali- oder Erdalkali-Aryloxy-Salz zunächst mit einem Silylchlorid, wie beispielsweise Trimethylsilylchlorid, zum Silylether umgesetzt, der nach möglicher Isolierung dann mit einem Tetrahalogenid der 4. Nebengruppe des Perio-

densystems der Elemente, wie Titan-, Zirkonium- oder Hafniumtetrachlorid, vorteilhaft in Form des Bis-THF-Adduktes zur Verbindung (Ia) umgesetzt wird.

- 5 Die Übergangsmetallverbindungen der Formeln (I) und (Ia) können nach Abtrennung der gebildeten Salze (M^2X) und/oder Entfernen des substituierten Chlorsilans in der Regel durch Auskristallisieren erhalten werden.
- 10 Die Alkali- oder Erdalkali-Aryloxy-Salze lassen sich durch Deprotonierung der entsprechenden Hydroxyaromaten mit einer geeigneten Base, wie zum Beispiel Butyllithium, Methyllithium, Natriumhydrid, Kaliumhydrid, Natrium, Kalium oder Grignardverbindungen in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch herstellen.

- Nichteinschränkende Beispiele für geeignete inerte Lösungsmittel sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol, Chlor-
20 benzol, Dichlorbenzol, Fluorbenzol, Dekalin, Tetralin, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan, Ether wie Diethylether, Di-n-Butylether, tert.-Butylmethylether (MTBE), Tetrahydrofuran (THF), 1,2-Dimethoxyethan (DME), Anisol, Triglyme, Dioxan sowie beliebige Gemische aus jenen Stoffen.
- 25 Nichteinschränkende Beispiele für Lösungsmittelgemische sind Toluol, Hexan, Heptan, Xylol, Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME), Toluol/THF, Heptan/DME oder Toluol/DME.

- Die Reaktionen werden in einem Temperaturbereich von -78 bis
30 150°C, bevorzugt 0 bis 110°C durchgeführt.

- Erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele für die Hydroxyaromaten, die zur Herstellung der bei den erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Übergangsmetallverbindungen der Formel (I)
35 und (Ia) verwendet werden können, sind:

- 2,4-Di-tert.-butylphenol; 2,6-Di-tert.-butylphenol; 3,5-Di-tert.-butylphenol; 2,6-Di-sec.-butylphenol; 2,4-Dimethylphenol; 2,3-Dimethylphenol; 2,5-Dimethylphenol; 2,6-Dimethylphenol;
40 3,4-Dimethylphenol; 3,5-Dimethylphenol; Phenol; 2-Methylphenol; 3-Methylphenol; 4-Methylphenol; 2-Ethylphenol; 3-Ethylphenol; 4-Ethylphenol; 2-sec.-Butylphenol; 2-tert.-Butylphenol; 3-tert.-Butylphenol; 4-sec.-Butylphenol; 4-tert.-Butylphenol; 2-Isopropyl-5-methylphenol; 4-Isopropyl-3-methylphenol; 5-Isopropyl-2-methylphenol;
45 5-Isopropyl-3-methylphenol; 2,4-Bis-(2-methyl-2-butyl)-phenol; 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol; 4-Nonylphenol;

- 2-Isopropylphenol; 3-Isopropylphenol; 4-Isopropylphenol; 2-Propylphenol;
- 4-Propylphenol; 2,3,5-Trimethylphenol; 2,3,6-Trimethylphenol;
- 5 2,4,6-Trimethylphenol; 3,4,5-Trimethylphenol; 2-tert.-Butyl-4-methylphenol; 2-tert.-Butyl-5-methylphenol; 2-tert.-Butyl-6-methylphenol; 4-(2-Methyl-2-butyl)-phenol;
- 10 2-tert.-Butyl-4-ethylphenol; 2,6-Diisopropylphenol; 4-Octylphenol; 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol; 2,6-Di-tert.-butyl-4-ethylphenol; 4-sec.-Butyl-2,6-di-tert.-butylphenol; 4-Dodecylphenol; 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol; 3-(Pentadecyl)-phenol;
- 15 2-Methyl-1-naphthol;
- 1-Naphthol; 2-Naphthol; 1-Acenaphthenol; 2-Hydroxybiphenyl; 3-Hydroxybiphenyl; 4-Hydroxybiphenyl; Hydroxypyridine; Hydroxychinaline; 2-Hydroxycarbazol; Hydroxychinaldine; 8-Hydroxychinazolin;
- 20 2-Hydroxychinoxalin; 2-Hydroxydibenzofuran;
- 2-Hydroxydiphenylmethan, 1-Hydroxyisochinoline, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthol;
- 25 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Metallocenen der Formeln (II) und (IV) können die Übergangsmetallverbindungen der Formeln (I) und (Ia) in isolierter Form oder so, wie sie nach ihrer Herstellung als Lösung oder Suspension anfallen, eingesetzt werden. Die in der weiteren Reaktion störenden, reaktiven Nebenprodukte wie Trimethylchlorsilan sollten vor der Umsetzung mit den substituierten Cyclopentadienylanionen entfernt werden.
- 30 Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Übergangsmetallverbindungen der Formel (Ia), die zur Herstellung, insbesondere zur stereoselektiven Herstellung, der Metallocene der Formel (IV) eingesetzt werden können, sind:
- $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2,4-(\text{tert.}-\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})_2$, $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2,6-(\text{tert.}-\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})_2$,
- 40 $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-3,5-(\text{tert.}-\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})_2$,
- $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})_2$, $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2,4-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})_2$,
- $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2,3-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})_2$, $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-3,5-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})_2$,
- $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4)(\text{THF})_2$, $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2-\text{Et}-\text{C}_6\text{H}_4)(\text{DME})$,
- $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2-\text{iso-Prop}-\text{C}_6\text{H}_4)(\text{DME})$, $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2-\text{n-Prop}-\text{C}_6\text{H}_4)(\text{THF})_2$,
- 45 $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2-\text{sec.}-\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_4)(\text{DME})$, $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2-\text{tert.}-\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_4)(\text{THF})_2$,
- $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2-\text{iso-Prop}-5-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})_2$, $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{THF})_2$,

$\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2\text{-tert.-Bu-6-Me-C}_6\text{H}_3)$ (DME), $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2,6\text{-(iso-Prop)}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (THF)₂,

$\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-(1\text{-Naphthyl}))$ (DME), $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}-2\text{-Ph-C}_6\text{H}_4)$ (THF)₂.

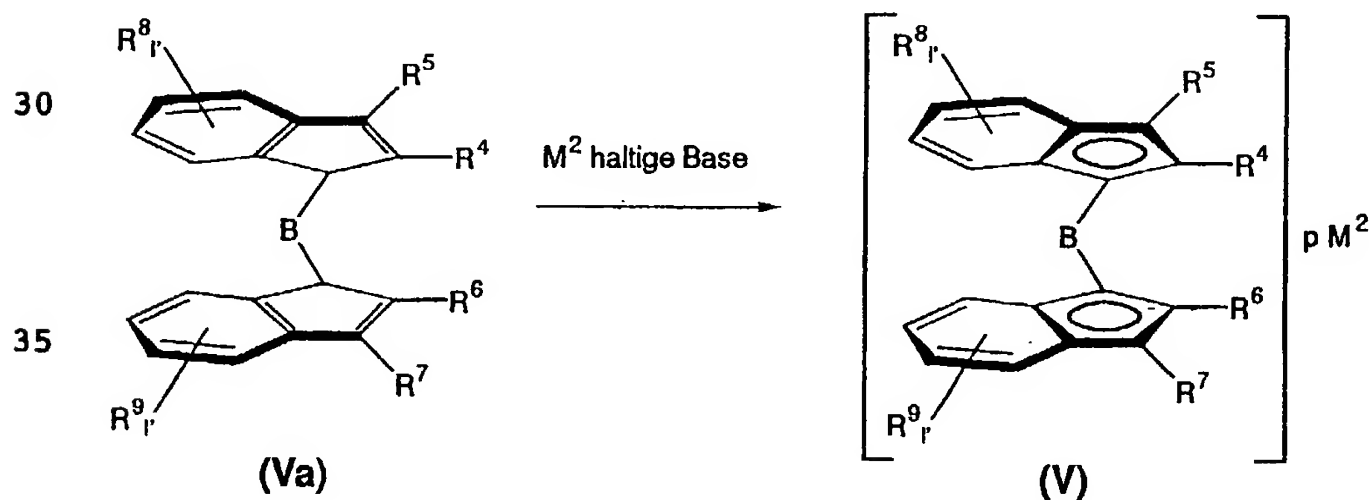
5 Nach den erfindungsgemäßen Verfahren können prinzipiell verschiedene Metallocentypen hergestellt werden, beispielsweise verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe, wie sie z.B. in EP 129 368, EP 561 479, EP 545 304 und EP 576 970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe, die z.B. in EP 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie in EP 632 063 beschrieben, π -Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie in EP 659 758 beschrieben oder π -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie in EP 661 300 beschrieben.

15

Vorzugsweise werden nach den erfindungsgemäßen Verfahren solche Metallocene hergestellt, die bei ihrer Synthese als Diastereomere anfallen können, wobei es sich besonders bevorzugt um Ansa-Metallocen der Formel (IV) handelt.

20

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur stereoselektiven Herstellung von gut löslichen Monoaryloxy-Bisindenyl-Metallocenen der Formel (IV) eingesetzten Ligandausgangsverbindungen (V) werden durch zweifache Deprotonierung der entsprechenden Bisindenyl-
25 verbindung (Va) in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch hergestellt.



40 wobei die Symbole und Indices die gleiche Bedeutung wie oben haben.

Nicht einschränkende Beispiele für geeignete Basen sind Organolithium-Verbindungen wie n-Butyllithium, sec.-Butyllithium, tert.-Butyllithium, Methyllithium, Organomagnesium-Verbindungen, Alkalimetalle wie Natrium, Kalium, Alkalimetallhydride wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Alkalimetallamide wie Lithiumamid, Na-

triumamid, Kaliumamid, Lithiumhexamethyl-disilazid, Natriumhexamethyl-disilazid, Kaliumhexamethyl-disilazid, Lithiumdiisopropylamid oder Lithiumdiethylamid.

- 5 Geeignete inerte Lösungsmittel sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Fluorbenzol, Dekalin, Tetralin, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan, Ether wie Diethylether, Di-n-Butylether, 10 tert.-Butyl-methylether (MTBE), Tetrahydrofuran (THF), 1,2-Dimethoxyethan (DME), Anisol, Triglyme, Dioxan sowie beliebige Gemische aus jenen Stoffen. Bevorzugt werden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische in denen ebenfalls direkt die anschließende Umsetzung zum Metallocenkomplex der Formel (IV) durchgeführt werden kann. Nicht einschränkende Beispiele hierfür sind Toluol, He- 15 xan, Heptan, Xylol, Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME), Toluol/THF, Heptan/DME oder Toluol/DME.

- Die Deprotonierung der verbrückten Bisindenyl-Liganden der Formel 20 (Va) wird in einem Temperaturbereich von -78 bis 150°C durchgeführt, bevorzugt in einem Temperaturbereich von 0 bis 110°C.

- Das molare Verhältnis zwischen den oben beschriebenen geeigneten Basen und den verbrückten Bisindenyl-Liganden der Formel (Va) 25 liegt im allgemeinen zwischen 10 und 0.1, bevorzugt zwischen 4 und 0.5, besonders bevorzugt zwischen 3 und 0.8.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können als Bisindenyl-Liganden solche eingesetzt werden, wie sie in EP-A-0485823, EP- 30 A-0549900, EP-A-0576970, WO 98/22486 und WO 98/40331 zur Herstellung der entsprechenden Metallocendi-chloride beschrieben werden.

- Erläuternde jedoch nicht einschränkende Beispiele für bevorzugte 35 bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur stereoselektiven Herstellung von gut löslichen Ansa-Monoaryloxy-Bisindenyl-Metallocenen der Formel (IV) einsetzbaren verbrückten Bisindenyl-Liganden der Formel (Va) sind:

- 40 Dimethyl-bis-(2-methyl-indenyl)-silan
1,1-Bis-(2-methyl-indenyl)-methan
2,2-Bis(2-methyl-indenyl)-propan
Dimethyl-bis-(2-methyl-benzo-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(4-naphthyl-indenyl)-silan
45 Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-silan
1,1-Bis-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-methan
2,2-Bis(-2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-propan

- Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-silan
1,1-Bis-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-methan
2,2-Bis-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-propan
5 Dimethyl-bis-(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2-methyl-4-ethyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2,4-dimethyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2-ethyl-indenyl)-silan
10 Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-silan
1,1-Bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-methan
2,2-Bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-propan
15 Dimethyl-bis-(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2,4,6-trimethyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2,5,6-trimethyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2,4,7-trimethyl-indenyl)-silan
20 Dimethyl-bis-(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)-silan
Methyl(phenyl)-bis-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-silan
Methyl(phenyl)-bis-(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)-silan
Methyl(phenyl)-bis-(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)-silan
25 Methyl(phenyl)-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-silan
Methyl(phenyl)-bis-(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)-silan
Methyl(phenyl)-bis-(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)-silan
Methyl(phenyl)-bis-(2-methyl-indenyl)-silan
30 Methyl(phenyl)-bis-(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)-silan
1,2-Bis-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-ethan
1,2-Bis-(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)-ethan
1,2-Bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-ethan
1,2-Bis-(2,4,7-trimethyl-indenyl)-ethan
35 1,2-Bis-(2-methyl-indenyl)-ethan
Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)-silan
40 Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)-silan
Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
45 Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(3',5'-di-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
1,1-Bis-(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-methan

- 2,2-Bis-(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-propan
 Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-silan
 5 Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)-silan
 10 Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 15 Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 20 Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(3',5'-di-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 1,1-Bis-(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-methan
 2,2-Bis-(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-propan
 Dimethyl-bis-(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)-silan
 25 Dimethyl-bis-(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-n-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 30 Dimethyl-bis-(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-n-propyl-4-(3',5'-di-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 35 1,1-Bis-(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-methan
 2,2-Bis-(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-propan
 Dimethyl-bis-(2-iso-propyl-4-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-silan
 40 Dimethyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 45 Dimethyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)-silan

- Dimethyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
- 1,1-Bis-(2-iso-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-methan
- 5 2,2-Bis-(2-iso-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-propan
 Dimethyl-bis-(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-silan
- 10 Dimethyl-bis-(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
- 15 Dimethyl-bis-(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-silan
- 20 Dimethyl-bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-silan
- 25 Dimethyl-bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-(4'-(2-methyl-propyl)-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-(4'-cyclo(2-methyl-propyl)-phenyl)-indenyl)-silan
- 30 Dimethyl-bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-silan
- 35 Dimethyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-german
 Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-german
 1,2-Bis-(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-ethan
 1,2-Bis-(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)-ethan
 1,2-Bis-(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-ethan
- 40 1,2-Bis-(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)-ethan
 1,2-Bis-(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-ethan
 1,2-Bis-(2-iso-propyl-4-(4-phenyl)-indenyl)-ethan
 1,2-Bis-(2-iso-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-ethan
 1,2-Bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-(4-phenyl)-indenyl)-ethan
- 45 1,2-Bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-ethan
 1-Methyl-1,2-bis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-ethan

- Dimethyl-(2-methylazapentalen)(2-methyl-indenyl)-silan
 Dimethyl-(2-methylazapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-silan
 Dimethyl-(2-methylazapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-silan
 Dimethyl-(2-methylazapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-
 5 indenyl)-silan
 Dimethyl-(2-methylazapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phe-
 nyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-(2-methylazapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phe-
 nyl)-indenyl)-silan
 10 Dimethyl-(2-ethylazapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-silan
 Dimethyl-(2-ethylazapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-silan
 Dimethyl-(2-ethylazapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-in-
 denyl)-silan
 Dimethyl-(2-ethylazapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phe-
 15 nyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-(2-ethylazapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phe-
 nyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-(2-methylthiapentalen)(2-methyl-indenyl)-silan
 Dimethyl-(2-methylthiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-silan
 20 Dimethyl-(2-methylthiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-silan
 Dimethyl-(2-methylthiapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phe-
 nyl)-indenyl)-silan
 Dimethyl-(2-methylthiapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phe-
 nyl)-indenyl)-silan
 25 Dimethyl-(2-ethylthiapentalen)(2-methyl-indenyl)-silan
 Dimethyl-(2-ethylthiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-silan
 Dimethyl-(2-ethylthiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-silan
 Dimethyl-(2-ethylthiapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phe-
 nyl)-indenyl)-silan
 30 Dimethyl-(2-ethylthiapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phe-
 nyl)-indenyl)-silan

Die verbrückten Bisindenyl-Liganden der Formel (Va) können entwe-
 der als isolierte Ausgangsprodukte in dem erfindungsgemäßen Ver-
 35 fahren eingesetzt werden, oder sie können ohne vorherige Isolie-
 rung als Rohprodukte, so wie sie bei ihrer Synthese anfallen, in
 dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Ein solches
 Eintopfverfahren zur Herstellung von Metallocendichloriden ist in
 DE 44 34 640 beschrieben.

40

Die Herstellung der Metallocene der Formel (IV) erfolgt bei dem
 erfindungsgemäßen Verfahren durch Umsetzung der Ligandausgangs-
 verbindungen der Formel (V) mit Übergangsmetallverbindungen der
 Formel (Ia) in einem solchen inerten Lösungsmittel oder Lösungs-
 45 mittelgemisch, in dem auch die Deprotonierung der substituierten
 Cyclopentadienderivate durchgeführt werden kann.

Geeignete inerte Lösungsmittel sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Fluorbenzol, Dekalin, Tetralin, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, 1,2-Dichlorrethan, Dichlormethan, Ether wie Diethylether, Di-n-Butylether, tert.-Butyl-methylether (MTBE), Tetrahydrofuran (THF), 1,2-Dimethoxyethan (DME), Anisol, Triglyme, Dioxan sowie beliebige Gemische aus jenen Stoffen. Bevorzugt werden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische in denen die Metallierung der Ligandausgangs-
5 verbindung der Formel (Va) und die anschließende Umsetzung zum Metallocenkomplex der Formel (IV) durchgeführt werden kann. Nicht einschränkende Beispiele hierfür sind Toluol, Hexan, Heptan, Xylol, Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME), Toluol/THF, Heptan/DME oder Toluol/DME.

15

Die Umsetzung der Ligandausgangsverbindungen der Formel (V) mit den Übergangsmetallverbindungen der Formel (Ia) zur Herstellung der Metallocene der Formel (IV) nach den erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt im allgemeinen in einem Temperaturbereich von -78
20 bis 150°C, bevorzugt in einem Temperaturbereich von 0 bis 110°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 20 und 60°C.

Das molare Verhältnis zwischen den Übergangsmetallverbindungen der Formel (Ia) und den Ligandvorstufen der Formel (V) liegt bei
25 den erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen zwischen 10 und 0.1, bevorzugt zwischen 2 und 0.5.

Die Konzentration an Ligandvorstufen der Formel (V) in der Reaktionsmischung liegt im allgemeinen zwischen 0,0001 mol/l und 8
30 mol/l, bevorzugt im Bereich 0.01 mol/l und 3 mol/l, besonders bevorzugt zwischen 0.1 mol/l und 2 mol/l.

Die Reaktionsdauer liegt im allgemeinen zwischen 5 Minuten und 1 Woche, bevorzugt im Bereich zwischen 15 Minuten und 24 Stunden.

35

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten Metallocene der Formeln (II) und (IV) zeichnen sich dadurch aus, daß sie im Vergleich zu den entsprechenden Metallocenchloriden eine deutlich bessere Löslichkeit in inerten organischen Lösungsmitteln zeigen.
40 Eine deutliche besser Löslichkeit soll bedeutet, daß sich die molaren Konzentrationen im organischen Lösungsmittel mindestens verdoppeln, bevorzugt mehr als vervierfachen und ganz besonders bevorzugt mehr als verachtfachen.

45

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für die bei dem erfindungsgemäßen stereoselektiven Verfahren erhältlichen Metallocene der Formel (IV) sind:

- 5 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkonium-mo-
- 10 nochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
Dimethylsilandiyl-bis-(2-ethyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
Dimethylsilandiyl-bis-(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 15 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
Dimethylsilandiyl-bis-(2,4,6-trimethyl-indenyl)-zirkonium-monoch-
- 20 loro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
Dimethylsilandiyl-bis-(2,5,6-trimethyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
Dimethylsilandiyl-bis-(2,4,7-trimethyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 25 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
1,2-Ethandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkonium-monoch-
- 30 loro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
1,2-Ethandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
1,2-Ethandiyl-bis-(2,4,7-trimethyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 35 1,2-Ethandiyl-bis-(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-(3',5'-di-tert.-butyl-phe-
- 40 nyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
Methyliden-bis-(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
Isopropyliden-bis-(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 45 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)

- Dimethylsilandiyl-bis-(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- Dimethylsilandiyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 5 Dimethylsilandiyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- [Dimethylsilandiyl-bis-(2-ethyl-4-(3',5'-di-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- Methyliden-bis-(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 10 nium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- Isopropyliden-bis-(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- Dimethylsilandiyl-bis-(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 15 Dimethylsilandiyl-bis-(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- Dimethylsilandiyl-bis-(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- [20 Dimethylsilandiyl-bis-(2-n-propyl-4-(3',5'-di-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- Methyliden-bis-(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- Isopropyliden-bis-(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 25 Dimethylsilandiyl-bis-(2-iso-propyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- Dimethylsilandiyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- Dimethylsilandiyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 30 denyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- Methyliden-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- Isopropyliden-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 35 Dimethylsilandiyl-bis-(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- Dimethylsilandiyl-bis-(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- Dimethylsilandiyl-bis-(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 40 nyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- Dimethylsilandiyl-bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- Dimethylsilandiyl-bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 45 Dimethylsilandiyl-bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)

- 1,2-Ethandiyl-bis-(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 5 1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 10 1,2-Ethandiyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 1,2-Ethandiyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 15 1,2-Ethandiyl-bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-(4-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 1,2-Ethandiyl-bis-(2-(2-methyl-propyl)-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)
- 20 Des weiteren sind die Metallocene, bei denen das Zirkoniumfragment "zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat)" in obiger Aufzählung die Bedeutung
- zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2-methyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2-iso-propyl-phenolat),
- 25 -zirkonium-monochloro-mono-(2,4-dimethyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2,3-dimethyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2,4,6-trimethyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2-iso-propyl-5-methyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butyl-6-methyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-iso-propyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-
- 30 mono-(1-naphtholat) und-zirkonium-monochloro-mono-(2-phenyl-phenolat) hat, ebenfalls Beispiele für die bei dem erfindungsgemäßen stereoselektiven Verfahren erhältlichen Verbindungen der Formel (IV).
- 40 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können leicht aufzureinigende Metallocen-Katalysatorkomponenten, insbesondere der Formel (IV), stereoselektiv hergestellt werden, die in gleicher Weise wie die aufwendig aufzureinigenden, als Rac/Meso 1:1-Gemische anfallenden, Ansa-Bisindenylzirkoniumdichloride als Katalysatorkom-
- 45 ponente in der Propylenpolymerisation eingesetzt werden können.

- Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Metallocene der Formeln (II) und (IV) eignen sich insbesondere als Bestandteil von Katalysatorsystemen zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von mindestens einem Olefin in Gegenwart eines Katalysators, der mindestens einen Cokatalysator und mindestens ein Metallocen enthält. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.
- 10 Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Metallocene der Formeln (II) und (IV), insbesondere der Formel (IV), können zur Polymerisation eines oder mehrerer Olefine der Formel $R^{\alpha}-CH=CH-R^{\beta}$ verwendet werden, worin R^{α} und R^{β} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen, be-
15 deuten, und R^{α} und R^{β} zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 - 40, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten
20 oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden Ethylen oder Propylen homopolymerisiert, oder Ethylen mit einem oder mehreren cyclischen Olefinen, wie Norbornen,
25 nen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethylen/Norbornen-Copolymere, Ethylen/Propylen-Copolymere und Ethylen/Propylen/1,4-Hexadien-Copolymere.
- 30 Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Metallocene der Formeln (II) und (IV), zeigen gegenüber den Dihalogen-Verbindungen zumindest gleichwertige, zum Teil jedoch höhere Aktivitäten in der Polymerisation von Olefinen, und die erhaltenen Polyolefine zeigen eine Verminderung der unerwünschten niedermoleku-
35 laren extrahierbaren Anteile.

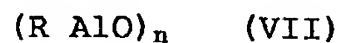
Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von - 60 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 200°C, ganz besonders bevorzugt 50 - 80°C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 64
40 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform
45 ist die Gasphasen- und Massepolymerisation.

Bevorzugt enthält der eingesetzte Katalysator eine der bei den erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Metallocenverbindungen. Es können auch Mischungen zweier oder mehrerer Metallocenverbindungen eingesetzt werden, z. B. zur Herstellung von Polyolefinen mit breiter oder multimodaler Molmassenverteilung.

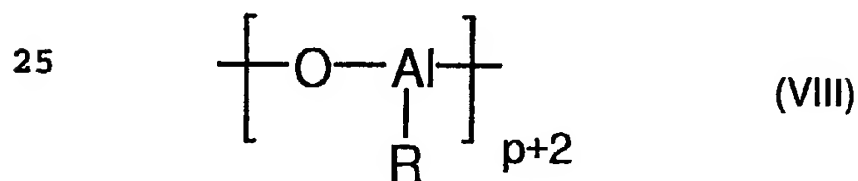
Der Cokatalysator, der zusammen mit einem bei den erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Metallocene der Formeln (II) und (IV) das Katalysatorsystem bildet, enthält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt.

Als Aluminoxan wird bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel (VII)

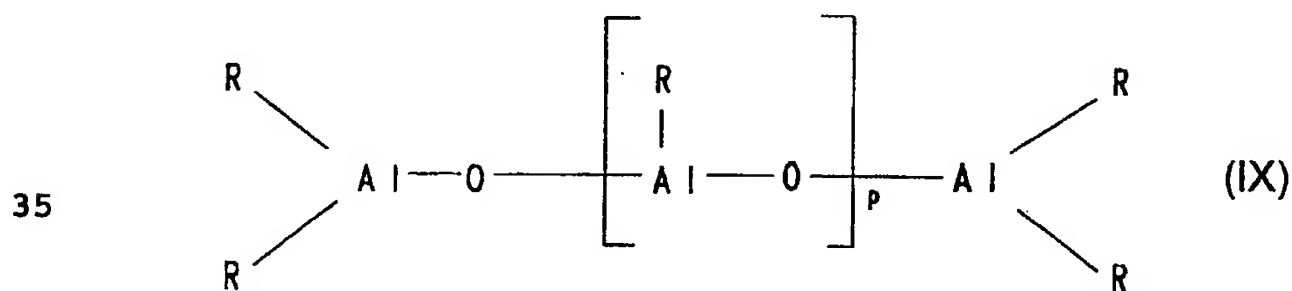


verwendet.

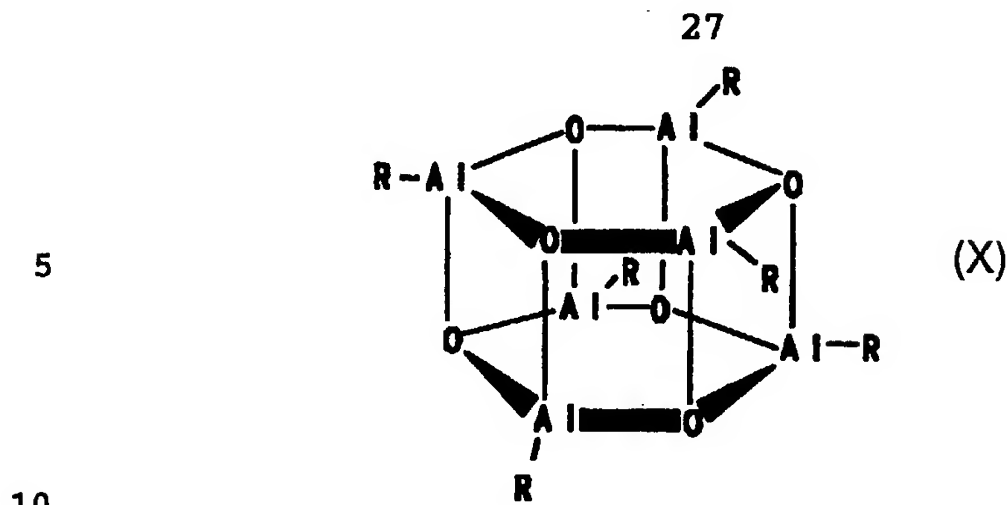
Weitere geeignete Aluminoxane können z.B. cyclisch wie in Formel (VIII)



oder linear wie in Formel (IX)



oder vom Cluster-Typ wie in Formel (X)



sein. Derartige Aluminoxane werden beispielsweise in JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-2969, beschrieben.

15

Die Reste R in den Formeln (VII), (VIII), (IX) und (X) können gleich oder verschieden sein und eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50,

20 bevorzugt 10 bis 35 bedeuten.

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, n-Butyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

25 Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl oder n-Butyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind.

30 Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminium-kohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminium-kohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser)

35 in einem inerten Lösungsmittel (wie z. B. Toluol) umgesetzt wird.

Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung und Reaktivität zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle (AlR₃ + AlR'₃) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasykiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und

40 EP-A-0,302,424).

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumaus-

45 gangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Halogenalkyl, wie z.B. Methyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, 5 Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder Halogenaryl, wie Phenyl, Toly, Benzylgruppen, p-Fluorophenyl, 3,5-Difluorophenyl, Pentachlorophenyl, Pentafluorophenyl, 3,4,5 Trifluorophenyl und 3,5 Di(trifluoromethyl)phenyl.

10 Beispiele für Lewis-Säuren sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Trifluoroboran, Triphenylboran,

Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, 15 Tris(4-fluoromethylphenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran, Tris(tolyl)boran, Tris(3,5-dimethylphenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, [(C₆F₅)₂BO]₂Al-Me, [(C₆F₅)₂BO]₃Al und/oder Tris(3,4,5-trifluorophenyl)boran. Insbesondere bevorzugt ist Tris(pentafluorophenyl)boran.

20 Als ionische Cokatalysatoren werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die ein nicht koordinierendes Anion enthalten, wie beispielsweise Tetrakis(pentafluorophenyl)borate, Tetraphenylborate, SbF₆⁻, CF₃SO₃⁻ oder ClO₄⁻. Als kationisches Gegenion werden protonierte Lewis-Basen wie z.B. Methylamin, Anilin, Dimethylamin, 25 Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-butylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Diphenylphosphin, Tetrahydrothiophen oder das Triphenylcarbenium eingesetzt.

Beispiele für solche ionische Verbindungen sind

Triethylammoniumtetra(phenyl)borat, 35 Tributylammoniumtetra(phenyl)borat, Trimethylammoniumtetra(tolyl)borat, Tributylammoniumtetra(tolyl)borat, Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat, Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat, 40 Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat, Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat, Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borat, N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat, N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat, 45 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat, Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

- Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
5 Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,
10 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder
Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat.

Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
und/oder

- 15 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Es können auch Gemische mindestens einer Lewis-Säure und minde-
stens einer ionischen Verbindung eingesetzt werden.

- 20 Als Cokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran- oder Carboran-
Verbindungen wie z.B.

- 7,8-Dicarbaundecaboran(13),
25 Undecahydrid-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaboran,
Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbanonaboran,
Tri(butyl)ammoniumundecahydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat,
4-Carbanonaboran(14) Bis(tri(butyl)ammonium)nonaborat,
Bis(tri(butyl)ammonium)undecaborat,
30 Bis(tri(butyl)ammonium)dodecaborat,
Bis(tri(butyl)ammonium)decachlorodecaborat,
Tri(butyl)ammonium-1-carbadecaborate,
Tri(butyl)ammonium-1-carbadodecaborate,
Tri(butyl)ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate,
35 Tri(butyl)ammoniumbis(nonahydrid-1,3-dicarbonnonaborat)cobal-
tate(III),
Tri(butyl)ammoniumbis(undecahydrid-7,8-dicarbaundecaborat)fer-
rat(III)

- 40 von Bedeutung.

Als weitere Cokatalysatoren, die ungeträgert oder geträgert vor-
liegen können, sind die in EP-A-0924223, DE-A-19622207, EP-
A-0601830, EP-A-0824112, EP-A-0824113, WO 99/06414, EP-A-0811627
45 und DE-A-19804970 genannten Verbindungen zu verwenden.

Die Trägerkomponente des Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).

5

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2,3,4,5,13,14,15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und entspre-

10 chende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO, ZrO₂, TiO₂ oder B₂O₃, um nur einige zu nennen.

15 Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 m²/g, einem Porenvolumen im

20 Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.

25

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben.

Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als

30 Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 200 und

35 800 °C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägersoberfläche

40 erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die

45 Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder

auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösungsmittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 50 und 70 °C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder im Vakuum getrocknet.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Das Katalysatorsystem wird hergestellt, indem mindestens ein Metallocen, mindestens ein Cokatalysator und mindestens ein inertisierter Träger gemischt werden.

Zur Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens eine der oben beschriebenen bei den erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Metallocen-Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel mit mindestens einer Cokatalysatorkomponente in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird.

Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösungsmittel entfernt und das resultierende geträgerte Metallocen-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermate-

rials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten.

Ein Verfahren zur Darstellung eines frei fließenden und gegebenenfalls vorpolymerisierten geträgerten Katalysatorsystems umfaßt die folgenden Schritte:

- a) Herstellung einer Metallocen/Cokatalysator-Mischung in einem geeigneten Lösungs- oder Suspensionsmittel, wobei die Metallocen-Komponente, erhältlich aus dem erfindungsgemäßen Verfahren, die zuvor beschriebenen Strukturen besitzt.
- b) Aufbringen der Metallocen/Cokatalysatormischung auf einen porösen, bevorzugt anorganischen dehydratisierten Träger
- c) Entfernen des Hauptanteils an Lösungsmittel von der resultierenden Mischung
- d) Isolierung des geträgerten Katalysatorsystems
- e) Gegebenenfalls eine Vorpolymerisation des erhaltenen geträgerten Katalysatorsystems mit einem oder mehreren olefinischen Monomer(en), um ein vorpolymerisiertes geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten.

Bevorzugte Lösungsmittel für die Herstellung der Metallocen/Cokatalysator-Mischung sind Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische, die bei der gewählten Reaktionstemperatur flüssig sind und in denen sich die Einzelkomponenten bevorzugt lösen. Die Löslichkeit der Einzelkomponenten ist aber keine Voraussetzung, wenn sichergestellt ist, daß das Reaktionsprodukt aus Metallocen- und Cokatalysatorkomponenten in dem gewählten Lösungsmittel löslich ist. Beispiele für geeignete Lösungsmittel umfassen Alkane wie Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, und Nonan; Cycloalkane wie Cyclopentan und Cyclohexan; und Aromaten wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Diethylbenzol. Ganz besonders bevorzugt ist Toluol.

Die bei der Präparation des geträgerten Katalysatorsystems eingesetzten Mengen an Aluminoxan und Metallocen können über einen weiten Bereich variiert werden. Bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Aluminium zum Übergangsmetall im Metallocen von 10 : 1 bis 1000 : 1 eingestellt, ganz besonders bevorzugt ein Verhältnis von 50 : 1 bis 500 : 1.

Im Fall von Methylaluminoxan werden bevorzugt 30 % ige toluolische Lösungen eingesetzt; die Verwendung von 10 % igen Lösungen ist aber auch möglich.

Zur Voraktivierung wird das Metalloccen in Form eines Feststoffes in einer Lösung des Aluminioxans in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst. Es ist auch möglich, das Metalloccen getrennt in einem geeigneten Lösungsmittel aufzulösen und diese Lösung anschließend mit der Aluminioxan-Lösung zu vereinigen. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Voraktivierungszeit beträgt 1 Minute bis 200 Stunden.

10 Die Voraktivierung kann bei Raumtemperatur (25 °C) stattfinden. Die Anwendung höherer Temperaturen kann im Einzelfall die erforderliche Dauer der Voraktivierung verkürzen und eine zusätzliche Aktivitätssteigerung bewirken. Höhere Temperatur bedeutet in diesem Fall ein Bereich zwischen 50 und 100 °C.

15 Die voraktivierte Lösung bzw. das Metalloccen/Cokatalysator-Gemisch wird anschließend mit einem inerten Trägermaterial, üblicherweise Kieselgel, das in Form eines trockenen Pulvers oder als Suspension in einem der oben genannten Lösungsmittel vorliegt, vereinigt. Bevorzugt wird das Trägermaterial als Pulver eingesetzt. Die Reihenfolge der Zugabe ist dabei beliebig. Die voraktivierte Metalloccen-Cokatalysator-Lösung bzw. das Metalloccen-Cokatalysatorgemisch kann zum vorgelegten Trägermaterial dosiert, oder aber das Trägermaterial in die vorgelegte Lösung eingetragen werden.

Das Volumen der voraktivierten Lösung bzw. des Metalloccen-Cokatalysator-gemisches kann 100 % des Gesamtporenvolumens des eingesetzten Trägermaterials überschreiten oder aber bis zu 100 % des Gesamtporenvolumens betragen.

Die Temperatur, bei der die voraktivierte Lösung bzw. das Metalloccen-Cokatalysatorgemisch mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird, kann im Bereich zwischen 0 und 100 °C variieren. Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber auch möglich.

Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil vom geträgerten Katalysatorsystem entfernt, wobei die Mischung gerührt und gegebenenfalls auch erhitzt werden kann. Bevorzugt wird sowohl der sichtbare Anteil des Lösungsmittels als auch der Anteil in den Poren des Trägermaterials entfernt. Das Entfernen des Lösungsmittels kann in konventioneller Art und Weise unter Anwendung von Vakuum und/oder Spülen mit Inertgas erfolgen. Beim Trocknungsvorgang kann die Mischung erwärmt werden, bis das freie Lösungsmittel entfernt worden ist, was üblicherweise 1 bis 3 Stunden bei einer vorzugsweise gewählten Temperatur zwischen 30 und 60 °C erfordert. Das freie Lösungsmittel ist der

sichtbare Anteil an Lösungsmittel in der Mischung. Unter Restlösungsmittel versteht man den Anteil, der in den Poren eingeschlossen ist.

Alternativ zu einer vollständigen Entfernung des Lösungsmittels
5 kann das geträgerte Katalysatorsystem auch nur bis zu einem gewissen Restlösungsmittelgehalt getrocknet werden, wobei das freie Lösungsmittel vollständig entfernt worden ist. Anschließend kann das geträgerte Katalysatorsystem mit einem niedrig siedenden Kohlenwasserstoff wie Pentan oder Hexan gewaschen und erneut ge-
10 trocknet werden.

Das dargestellte geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt oder vor seiner Verwendung in einem Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren
15 olefinischen Monomeren vorpolymerisiert werden. Die Ausführung der Vorpolymerisation von geträgerten Katalysatorsystemen ist beispielsweise in WO 94/28034 beschrieben.

Als Additiv kann während oder nach der Herstellung des geträger-
20 ten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines α -Olefins (beispielsweise Styrol oder Phenyl dimethylvinylsilan) als aktivitätssteigernde Komponente, oder beispielsweise eines Antistatikums zugesetzt werden.

25 Als Antistatikum wird üblicherweise eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt. Derartige Antistatika werden beispielsweise in EP-A-0,636,636 beschrieben.

30 Das molare Verhältnis von Additiv zu Metallocenkomponente Verbindung (I) beträgt dabei bevorzugt zwischen 1 : 1000 bis 1000 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 20 bis 20 : 1.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Her-
35 stellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine in Gegenwart des Katalysatorsystems, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Übergangsmetallkomponente der Formel (II) oder (IV), die bei den erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopoly-
40 merisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Metallocene der Formeln (II) und (IV), zeigen gegenüber den Dihalogen-Verbindungen zumindest gleichwertige, zum Teil jedoch höhere Aktivität-
45 ten in der Polymerisation von Olefinen, und die erhaltenen Poly-

olefine zeigen eine Verminderung der unerwünschten niedermolekularen extrahierbaren Anteile.

Das dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysator-
5 komponente für die Polymerisation von Olefinen mit 2 bis 20 C-
Atomen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit min-
destens einer Alkylverbindung der Elemente aus der I. bis III.
Hauptgruppe des Periodensystems, wie z.B. einem Aluminium-, Ma-
gnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan, eingesetzt wer-
10 den. Die Alkylverbindung wird den Monomeren oder dem Suspensions-
mittel zugesetzt und dient zur Reinigung der Monomere von Sub-
stanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die
Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der
eingesetzten Monomere ab.

15

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird,
falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

Bei der Polymerisation kann das Antistatikum zusammen mit oder
20 getrennt von dem eingesetzten Katalysatorsystem in das Polyme-
risationssystem eindosiert werden.

Die mit dem Katalysatorsystem, das mindestens eines der bei den
erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Metallocene der Formeln
25 (II) und (IV) enthält, dargestellten Polymere, zeigen eine
gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine Feinkornanteile
auf. Bei der Polymerisation mit dem Katalysatorsystem treten
keine Beläge oder Verbackungen auf.

30 Mit dem Katalysatorsystem werden Polymere, wie Polypropylen mit
außerordentlich hoher Stereo- und Regiospezifität erhalten.

Besonders charakteristisch für die Stereo- und Regiospezifität
von Polymeren, insbesondere von Polypropylen, ist die Triaden-
35 Taktizität (TT) und der Anteil an 2-1-insertierten Propeneinhei-
ten (RI), die sich aus den ^{13}C -NMR-Spektren ermitteln lassen.

Die ^{13}C -NMR-Spektren werden in einem Gemisch aus Hexachlorbuta-
dien und Tetrachlorethan- d_2 bei erhöhter Temperatur (365 K) gemes-
40 sen. Alle ^{13}C -NMR-Spektren der gemessenen Polypropylen-Proben wer-
den auf das Resonanzsignal von Tetrachlorethan- d_2 ($\delta = 73.81 \text{ ppm}$)
geeicht.

Zur Bestimmung der Triaden-Taktizität des Polypropylens werden
45 die Methyl-Resonanzsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum zwischen 23 und 16
ppm betrachtet; vgl. J. C. Randall, Polymer Sequence Determina-
tion: Carbon-13 NMR Method, Academic Press New York 1978; A. Zam-

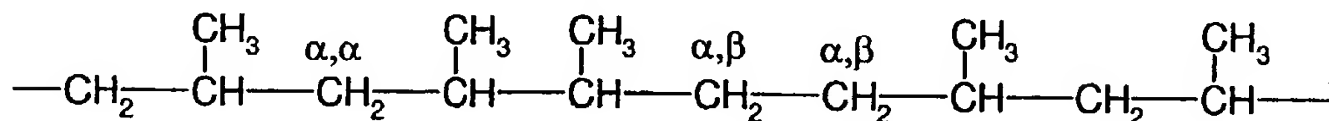
belli, P. Locatelli, G. Bajo, F. A. Bovey, *Macromolecules* 8 (1975), 687-689; H. N. Cheng, J. A. Ewen, *Makromol. Chem.* 190 (1989), 1931-1943. Drei aufeinander folgende 1-2-insertierte Propeneinheiten, deren Methylgruppen in der "Fischer-Projektion" auf der gleichen Seite angeordnet sind, bezeichnet man als mm-Triade ($\delta = 21.0$ ppm bis 22.0 ppm). Zeigt nur die zweite Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten zur anderen Seite, spricht man von einer rr-Triade ($\delta = 19.5$ ppm bis 20.3 ppm) und zeigt nur die dritte Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten zur anderen Seite, von einer mr-Triade ($\delta = 20.3$ ppm bis 21.0 ppm). Die Triaden-Taktizität berechnet man nach folgender Formel:

$$TT (\%) = mm / (mm + mr + rr) \cdot 100$$

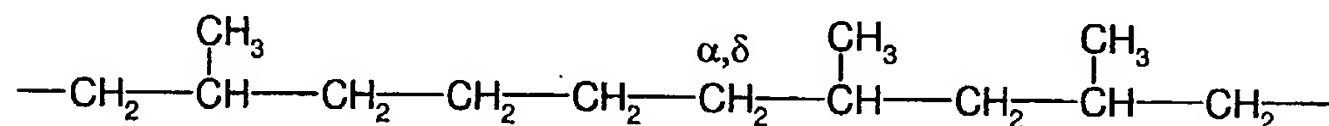
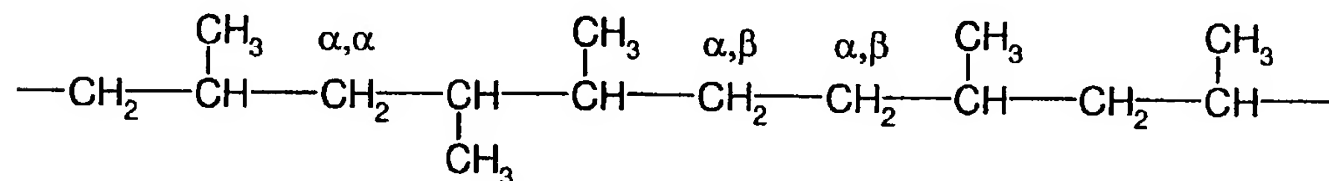
15

Wird eine Propeneinheit invers in die wachsende Polymerkette inseriert, spricht man von einer 2-1-Insertion; vgl. T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, N. Kashiwa, *Polymer* 30, (1989), 1350-56. Folgende verschiedene strukturelle Anordnungen sind möglich:

25



30



35 Der Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten (RI) kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$RI (\%) = 0.5 I_{\alpha, \beta} (I_{\alpha, \alpha} + I_{\alpha, \beta} + I_{\alpha, \delta}) \cdot 100,$$

40 wobei

$I_{\alpha, \alpha}$ die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei $\delta = 41.84, 42.92$ und 46.22 ppm,

45 $I_{\alpha, \beta}$ die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei $\delta = 30.13, 32.12, 35.11$ und 35.57 ppm

sowie

$I_{\alpha,\delta}$ die Intensität des Resonanzsignals bei $\delta = 37.08$ ppm bedeuten.

5

Das isotaktische Polypropylen, das mit dem Katalysatorsystem hergestellt worden ist, zeichnet sich durch einen Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten $RI < 0.5\%$ bei einer Triaden-Taktizität $TT > 98.0\%$ und einen Schmelzpunkt $> 153^\circ\text{C}$ aus, wobei M_w/M_n des erfindungsgemäßen Polypropylens zwischen 2.5 und 3.5 liegt.

Die mit dem Katalysatorsystem herstellbaren Copolymere zeichnen sich durch eine gegenüber dem Stand der Technik deutlich höhere Molmasse aus. Gleichzeitig sind solche Copolymere durch Einsatz des Katalysatorsystems mit hoher Produktivität bei technisch relevanten Prozessparametern ohne Belagsbildung herstellbar.

Die nach dem Verfahren hergestellten Polymere sind insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z.B. Rohre) geeignet.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

25

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

Beispiel 1: Darstellung von Zirkonium-monochloro-
mono-(O-2,6-Me₂C₆H₃)

35 (THF)₂ (1)

Die Darstellung von (1) erfolgte analog der Vorschrift von H. Yasuda et al., J. Organomet. Chem. 493 (1994), Seiten 113. Aus 4.4 g (19 mmol) Zirkoniumtetrachlorid und 3.8 g (19.7 mmol) Me₃SiO-2,6-Me₂C₅H₃ wurden nach Reaktion und Kristallisation 5.3 g (61%) (1) erhalten.

45

Beispiel 2: Darstellung von Zirkonium-monochloro-
mono-(O-2,4-(tert.-Bu)₂C₆H₃) (THF)₂ (2)

Die Darstellung von (2) erfolgte analog Beispiel 1. Aus 6.9 g (30
5 mmol) Zirkoniumtetrachlorid und 8.4 g (30 mmol) Me₃SiO-2,4-(tert.-
Bu)₂C₆H₃ wurden nach Reaktion und Kristallisation 9.0 g (55%) (2)
erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.5 (1H), 7.3 (1H), 7.15 (dd, 1H), 4.5
10 (br., 8H), 2.1 (br., 8H), 1.5 (s, 9H), 1.3 (s, 9H).

Beispiel 3: pseudo-rac-Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-bu-
tyl-phenolat) (3)

15

Eine Lösung von 4 g (9.6 mmol) Dimethyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)-silan in 38 ml Toluol / 1.6 ml THF wurde mit 7.2 ml
(19.2 mmol) einer 20%igen Lösung von n-Butyllithium in Toluol
versetzt und 1 Stunde bei 60°C gerührt. 5.25 g (9.6 mmol) (2) wur-
20 den bei 20°C dazugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde
bei 30°C gerührt. Das ¹H-NMR einer Probe der Suspension zeigte ein
pseudo-rac/pseudo-meso-Verhältnis von 4:1. Das Reaktionsgemisch
wurde über Celite filtriert, der Filterkuchen mit insgesamt 125
ml heißem Toluol extrahiert, und das Filtrat wurde auf etwa 70 ml
25 eingeeengt. Nach Kristallisation bei -30°C wurde der gelbe kristal-
line Niederschlag durch Filtration isoliert, mit wenig kaltem To-
luol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 3.2 g (44%)
(3) erhalten.

30 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.05 (dd, 1H), 7.75 (m, 2H), 7.65 (dd,
1H), 7.60 (1H), 7.5 - 7.15 (m, 6H), 7.1 (m, 1H), 7.0 (m, 1H),
6.85 (s, 1H), 6.8 (d, 1H), 6.65 (m, 1H), 5.45 (d, 1H), 2.82 (s,
3H), 2.45 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.25 (s, 9H),
0.95 (s, 9H).

35

Vergleichsbeispiel: rac-Dimethylsilandiyl-bis-(2-me-
thyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid

Eine Lösung von 2.5 g (6.0 mmol) Dimethyl-bis-(2-me-
40 thyl-4,5-benzo-indenyl)-silan in 18 ml Toluol / 2 ml THF wurde
mit 4.5 ml (12.0 mmol) einer 20%igen Lösung von n-Butyllithium in
Toluol versetzt und 2 Stunde bei 50°C gerührt. 2.26 g (6.0 mmol)
ZrCl₄·(THF)₂ wurden bei 40°C dazugegeben, und das Reaktionsgemisch
wurde 1/2 Stunde bei 40°C gerührt. Das ¹H-NMR einer Probe der Sus-
45 pension zeigte ein rac/meso-Verhältnis von 1:1. Das Reaktionsge-
misch wurde filtriert, das gelbe Produkt mit insgesamt 30 ml Me-
thylenchlorid und zwei mal mit je 5 ml THF extrahiert. Nach

Trocknen im Vakuum wurden 0.7 g (20%) rac-Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid erhalten.

Löslichkeitsvergleich:

5

50 mg rac-Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid lösten sich bei Raumtemperatur vollständig in 240 ml Toluol (Löslichkeit ca. 0.36 mmol/l).

10 50 mg der Verbindung (3) lösten sich bei Raumtemperatur in < 5 ml Toluol sofort auf (Löslichkeit > 13 mmol/l).

Beispiel 3a: Katalysatordarstellung mit (3) und Polymerisation:

15 35,1 mg (0,047 mmol) (3) wurden in 2,1 ml 30%-iger MAO-Lösung in Toluol (Al/Zr=215) für 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 2 g SiO₂ (Grace XPO2107, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) dazugegeben und weitere 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt.

20

Ein trockener 2l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu wurden 2 ml TEA (20% ig in Varsol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde das oben hergestellte Kataly-

25 satorsystem (0,886 g) in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank
30 getrocknet. Es resultierten 470 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 0,53 kg PP/g Katalysator x h.

Vergleichsbeispiel:

35

Katalysatordarstellung mit Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid und Polymerisation

27,1 mg (0,047 mmol) Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid wurden in 2,1 ml 30%-iger MAO-Lösung
40 in Toluol (Al/Zr=215) für 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 2 g SiO₂ (Grace XPO2107, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) dazugegeben und weitere 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt.

45

Ein trockener 2l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu wurden 2 ml TEA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde das oben hergestellte Katalysatorsystem (0,897 g) in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 410 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 0,46 kg PP/g Katalysator x h.

Beispiel 4: pseudo-rac-Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butylphenolat) (4)

Eine Lösung von 2.5 g (7.9 mmol) Dimethyl-bis-(2-methyl-indenyl)-silan in 18 ml Toluol / 1ml THF wurde mit 5.9 ml (15.8 mmol) einer 20%igen Lösung von n-Butyllithium in Toluol versetzt und 1 Stunde bei 60°C gerührt. 4.32 g (7.9 mmol) (2) wurden bei 20°C dazugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei 30°C gerührt. Das ¹H-NMR einer Probe der Suspension zeigte ein pseudo-rac/pseudo-meso-Verhältnis von 2:1. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert, der Filterkuchen mit insgesamt 75 ml heißem Toluol extrahiert, das Filtrat eingeeengt und nach Kristallisation bei -30°C ein gelber kristalliner Niederschlag durch Filtration isoliert, der mit wenig kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Es wurden 2.0 g (39%) (4) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.03 (dd, 1H), 7.6 (dd, 1H), 7.25 - 7.2 (m, 2H), 7.15 (m, 1H), 7.1-7.0 (m, 2H), 6.9 (m, 1H), 6.8 (s, 1H), 6.75 (m, 1H), 6.7 (m, 1H), 6.3 (s, 1H), 5.55 (d, 1H), 2.65 (s, 3H), 2.3 (s, 3H), 1.3 (s, 3H), 1.25 (s, 9H), 1.22 (s, 3H), 1.15 (s, 9H).

Vergleichsbeispiel: rac-Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid

Eine Lösung von 2.5 g (7.9 mmol) Dimethyl-bis-(2-methyl-indenyl)-silan in 18 ml Toluol / 1ml THF wurde mit 5.9 ml (15.8 mmol) einer 20%igen Lösung von n-Butyllithium in Toluol versetzt und 1 Stunde bei 60°C gerührt. 3.0 g (7.9 mmol) ZrCl₄·(THF)₂ wurden bei 20°C dazugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei 30°C gerührt. Das ¹H-NMR einer Probe der Suspension zeigte ein rac/meso-Verhältnis von 1:1. Nach Extraktion mit heißem Toluol und

Kristallisation wurden 0.7 g (19%) Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid erhalten.

Löslichkeitsvergleich:

5

50 mg Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid lösten sich bei Raumtemperatur vollständig in 50 ml Toluol (Löslichkeit ca. 2.1 mmol/l).

10 50 mg der Verbindung (4) lösten sich bei Raumtemperatur in < 5 ml Toluol sofort auf (Löslichkeit > 15 mmol/l).

Beispiel 5: pseudo-rac-Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat) (5)

15

Eine Lösung von 1 g (2.4 mmol) Dimethyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-silan in 7 ml Toluol / 0.4 ml THF wurde mit 1.8 ml (2.8 mmol) einer 20%igen Lösung von n-Butyllithium in Toluol versetzt und 1 Stunde bei 60°C gerührt. 1.11 g (2.4 mmol) (1) wurden bei 20°C dazugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei 30°C gerührt. Das ¹H-NMR einer Probe der Suspension zeigte ein pseudo-rac/pseudo-meso-Verhältnis größer 5:1. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert, der Filterkuchen mit insgesamt 55 ml heißem Toluol extrahiert, das Filtrat eingeeengt und nach Kristallisation bei -30°C ein gelber kristalliner Niederschlag durch Filtration isoliert, der mit wenig kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Es wurden 0.7 g (44%) (5) erhalten.

30 Beispiel 6: pseudo-rac-Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat) (6)

Eine Lösung von 1 g (3.16 mmol) Dimethyl-bis-(2-methyl-indenyl)-silan in 7 ml Toluol / 0.4ml THF wurde mit 2.4 ml (6.4 mmol) einer 20%igen Lösung von n-Butyllithium in Toluol versetzt und 1 Stunde bei 60°C gerührt. 1.46 g (3.15 mmol) (1) wurden bei 20°C dazugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei 30°C gerührt. Das ¹H-NMR einer Probe der Suspension zeigte ein pseudo-rac/pseudo-meso-Verhältnis von ca. 8 :1. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert, der Filterkuchen mit insgesamt 60 ml heißem Toluol extrahiert, das Filtrat eingeeengt und nach Kristallisation bei -30°C ein gelber kristalliner Niederschlag durch Filtration isoliert, der mit wenig kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Es wurden 0.95 g (53%) (6) erhalten.

45

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.98 (m, 1H), 7.61 (m, 1H), 7.35 - 7.23 (m, 2H), 7.1-6.99 (m, 3H), 6.76 (very broad s, 2H), 6.69 (s, 1H), 6.6 - 6.53 (m, 2H), 6.23 (s, 1H), 2.64 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 2.16 (br. s, 3H), 1.7 (br. s, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.22 (s, 3H).

5

Beispiel 7: pseudo-rac-Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methylphenolat) (7)

- 10 Eine Lösung von 1 g (2.13 mmol) Dimethyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-silan in 7 ml Toluol / 0.4 ml THF wurde mit 1.6 ml (4.3 mmol) einer 20%igen Lösung von n-Butyllithium in Toluol versetzt und 1 Stunde bei 60°C gerührt. 1.0 g (2.16 mmol) (1) wurden bei 20°C dazugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei 30°C
- 15 gerührt. Das ¹H-NMR einer Probe der Suspension zeigte ein pseudo-rac/pseudo-meso-Verhältnis von ca. 4 :1. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert, der Filterkuchen mit insgesamt 80 ml heißem Toluol extrahiert, das Filtrat eingeeengt und nach Kristallisation bei -30°C ein gelber kristalliner Niederschlag durch Fil-
- 20 tration isoliert, der mit wenig kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Es wurden 0.7 g (46%) (7) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.05 (d, 1H), 7.63 (d, 1H), 7.6 - 6.65 (m, 18H), 6.39 (s, 1H), 2.69 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 1.75 (s, 3H),

25 1.50 (s, 3H), 1.41 (s, 3H), 1.30 (s, 3H).

Vergleichsbeispiel: rac-Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid

- 30 Eine Lösung von 2 g (4.26 mmol) Dimethyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-silan in 14 ml THF wurde mit 3.2 ml (8.6 mmol) einer 20%igen Lösung von n-Butyllithium in Toluol versetzt und 2 Stunde bei 50°C gerührt. 1.6 g (4.6 mmol) ZrCl₄*(THF)₂ wurden bei 20°C dazugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunde bei 40°C ge-
- 35 rührt. Das ¹H-NMR einer Probe der Suspension zeigte ein rac/ meso-Verhältnis von ca. 2 :1. Das Lösungsmittel wurde weitestgehend entfernt, der Rückstand in Toluol suspendiert und über Celite filtriert, und der Filterkuchen wurde mit heißem Toluol extrahiert. Das Filtrat wurde eingeeengt, und nach Kristallisation bei
- 40 -30°C wurde ein gelber pulveriger Niederschlag durch Filtration isoliert, der mit wenig kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Es wurden 0.35 g (13%) rac-Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid erhalten.

Beispiel 8: pseudo-rac-Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat) (8)

5 Eine Lösung von 4 g (6.89 mmol) Dimethyl-bis-(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-silan in 28 ml Toluol / 1.6 ml THF wurde mit 5.14 ml (13.8 mmol) einer 20%igen Lösung von n-Butyllithium in Toluol versetzt und 1 Stunde bei 80°C gerührt. 3.18 g (6.9 mmol) (1) wurden bei 20°C dazu gegeben, und das Reak-
10 tionsgemisch wurde 1 Stunde bei 30°C gerührt. Nach Zugabe von 25 ml Toluol wurde das Reaktionsgemisch auf 80°C erhitzt und über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit insgesamt 150 ml heißem Toluol extrahiert, das Filtrat auf ca. 20 ml eingeeengt, und nach Kristallisation bei 5°C wurde ein gelber kristalliner Nieder-
15 schlag durch Filtration isoliert, der mit wenig kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Es wurden 2.66 g (47%) (8) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.98 (d, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.51 - 6.6
20 (m, 11H), 6.36 (s, 1H), 2.62 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.38 (s, 3H), 1.30 (s, 9H), 1.25 (s, 3H), 1.16 (s, 9H).

25

30

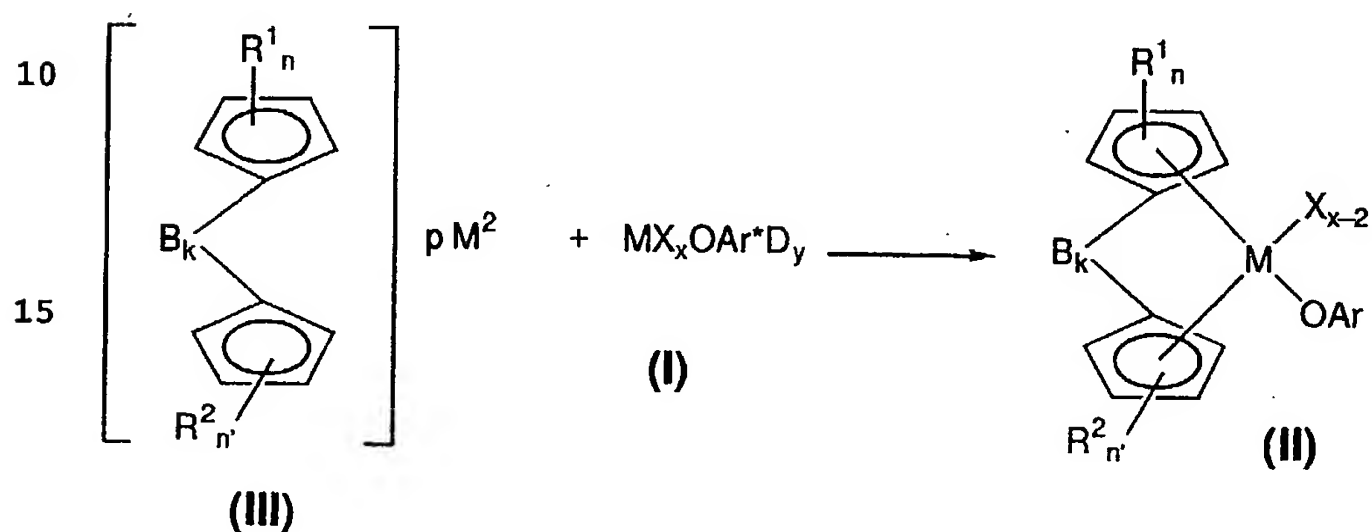
35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Monoaryloxy-Metallocenen der Formel (II), dadurch gekennzeichnet, daß eine Ligandenausgangs-
 5 verbindung der Formel (III) mit einer Übergangsmetall-
 verbindung der Formel (I) umgesetzt wird,



wobei

M ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist,

X ein Halogenatom ist,

Ar eine C₆-C₄₀-kohlenstoffhaltige aromatische Gruppe ist, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl, vorzugsweise eine mit C₁-C₆-Alkyl und/oder C₆-C₁₀-Aryl-Resten substituierte C₆-C₁₄-Arylgruppe,

D ein neutraler lewisbasischer Ligand ist, bevorzugt ein linearer, cyclischer oder verzweigter Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphor-haltiger Kohlenwasserstoff,

M² Li, Na, K, MgCl, MgBr, Mg oder Ca ist,

R¹ gleich oder verschieden sind und Si(R¹²)₃ ist, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy,

C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl
oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl,

5 oder R¹ eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl ist,

10

oder zwei oder mehrere Reste R¹ so miteinander verbunden sind, daß die Reste R¹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches gegebenenfalls substituiert ist,

15

R² gleich oder verschieden sind und Si(R¹²)₃ ist, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₁₄-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl,

20

25 oder R² eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl ist,

30

oder zwei oder mehrere Reste R² so miteinander verbunden sind, daß die Reste R² und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches gegebenenfalls substituiert ist

35

x gleich der Oxidationszahl von M minus 1 ist,

40

n gleich 1 bis 5 für k = 0, und n gleich 0 bis 4 für k = 1 ist,

n' gleich 1 bis 5 für k = 0, und n' gleich 0 bis 4 für k = 1 ist,

45

k gleich Null oder 1 ist und

- p gleich 1 für zweifach positiv geladene Metallionen oder 2 für einfach positiv geladene Metallionen oder Metallionenfragmente ist,
- 5 y eine Zahl zwischen 0 und 2 ist,
- B ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ansa-Monoaryloxy-Bisindenyl-Metallocenen der Formel (IV) hergestellt wird durch Umsetzung einer Ligandausgangsverbindung (V) mit einer Übergangsmetall-Verbindung der Formel (Ia),
- The reaction scheme shows the synthesis of a pseudo-racemic Ansa-Monoaryloxy-Bisindenyl-Metallocene (IV) from a bis-indenyl ligand precursor (V) and a transition metal compound (Ia).
 Precursor (V) is shown in brackets, consisting of two indenyl rings connected by a bridge B. The top indenyl ring has substituents R¹, R⁵, and R⁴. The bottom indenyl ring has substituents R⁶, R⁷, and R⁹. The entire precursor is multiplied by p M².
 The reaction is with compound (Ia), represented as MX₃OAr^yD_y.
 The product (IV) is a pseudo-racemic complex where the metal M is coordinated to the two indenyl rings and also to an OAr group and a halogen X. The indenyl rings retain their substituents R¹, R⁵, R⁴, R⁶, R⁷, and R⁹. The product is labeled (IV) and pseudo-rac.
- 25 worin
- M gleich Ti, Zr oder Hf ist,
- X ein Halogenatom ist,
- 30 Ar eine C₆-C₄₀-kohlenstoffhaltige aromatische Gruppe ist, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl, vorzugsweise eine mit C₁-C₆-Alkyl und/oder
- 35 C₆-C₁₀-Aryl-Resten substituierte C₆-C₁₄-Arylgruppe,
- D ein neutraler lewisbasischer Ligand ist, bevorzugt ein linearer, cyclischer oder verzweigter Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphor-haltiger Kohlenwasserstoff, besonders bevorzugt ein Ether, Polyether, Amin oder Polyamin,
- 40
- M² Li, Na, K, MgCl, MgBr, Mg oder Ca ist,
- 45 R⁴, R⁶ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalke-

47

nyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₅-C₁₈-Heteroaryl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₁₂-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₂₀-Alkylaryl ist,

5

R⁵, R⁷ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₅-C₁₈-Heteroaryl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₁₂-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₂₀-Alkylaryl sind,

10

R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, Halogenatom oder eine C₁-C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuteten, bevorzugt eine lineare oder verzweigte C₁-C₁₈-Alkylgruppe, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert ist, insbesondere Phenyl, Toluyl, Xylyl, tert.-Butylphenyl, Ethylphenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, C₅-C₁₈-Heteroaryl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₁₂-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₂₀-Alkylaryl sind oder zwei Reste R⁸ oder R⁹ ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden, das seinerseits gegebenenfalls substituiert ist,

15

20

25

l, l' gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 sind,

30

p gleich 1 für zweifach positiv geladene Metallionen oder 2 für einfach positiv geladene Metallionen oder Metallionenfragmente,

35

y eine Zahl zwischen 0 und 2 ist und

B ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet.

40

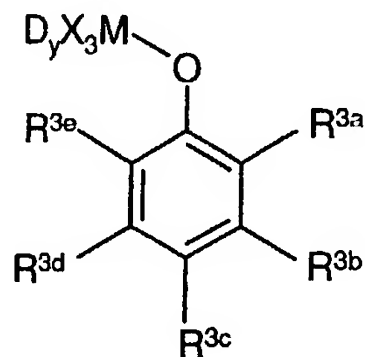
3. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß M Zirkonium ist.

45

4. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Übergangsmetallverbindung (Ia) der folgenden Formel eingesetzt wird

5

10



(Ia)

15

wobei

20

M Ti, Zr oder Hf ist,

20

X ein Halogenatom ist,

25

D ein neutraler lewisbasischer Ligand ist, bevorzugt ein linearer, cyclischer oder verzweigter Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphor-haltiger Kohlenwasserstoff, besonders bevorzugt ein Ether, Polyether, Amin oder Polyamin,

30

R^{3a} Halogen oder Si(R¹²)₃ ist, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₄-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₆-C₁₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₁₄-Arylalkyl oder C₇-C₁₄-Alkylaryl,

35

oder R^{3a} eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₁-C₁₀-Alkyloxy, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl ist,

40

45

R^{3b} bis R^{3e} gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen oder eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₁-C₁₀-Alkyloxy, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl,

- fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl sind, oder zwei oder mehrere Reste R^{3a} bis R^{3e} so miteinander verbunden sein können, daß die Reste R³ und die sie verbindenden Atome des Benzolringes ein C₄ bis C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits gegebenenfalls substituiert ist, und
- Y eine Zahl zwischen 0 und 2 ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
- M Zirkonium ist,
- X Chlor ist,
- D ein neutraler Sauerstoff- oder Stickstoffhaltiger Lewisbasischer Ligand ist, bevorzugt ein Ether, Polyether, Amin oder Polyamin,
- R^{3a} Halogen oder eine C₁-C₁₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkylalkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₅-C₉-Heteroaryl, C₁-C₄-Alkyloxy, C₆-Aryloxy, C₇-C₁₀-Arylalkyl, C₇-C₁₀-Alkylaryl, ist
- R^{3b} bis R^{3e} gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen oder eine C₁-C₁₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkylalkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₅-C₉-Heteroaryl, C₁-C₄-Alkyloxy, C₆-Aryloxy, C₇-C₁₀-Arylalkyl, C₇-C₁₀-Alkylaryl, ist oder zwei oder mehrere Reste R^{3a} bis R^{3e} so miteinander verbunden sind, daß die Reste R³ und die sie verbindenden Atome des Benzolringes ein C₄ bis C₈-Ringsystem bilden, welches seinerseits gegebenenfalls substituiert ist, und
- Y eine Zahl zwischen 0 und 2 ist.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß
- M Zirkonium ist,
- X Chlor ist,
- D Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan oder N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin ist,

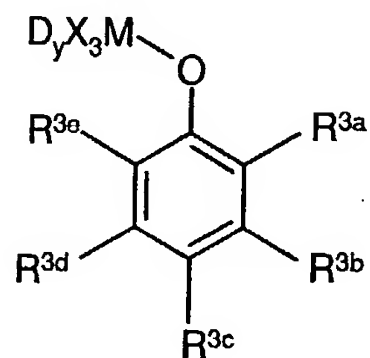
- R^{3a} Chlor, Brom oder eine C_1 - C_{10} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_6 - C_{10} -Aryl, ist
- 5 R^{3b} bis R^{3d} gleich oder verschieden Wasserstoff, Chlor, Brom oder eine C_1 - C_{10} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_6 - C_{10} -Aryl, ist
- 10 oder zwei oder mehrere Reste R^{3a} bis R^{3e} so miteinander verbunden sind, daß die Reste R^3 und die sie verbindenden Atome des Benzolringes ein C_4 bis C_6 -Ringsystem bilden, welches seinerseits gegebenenfalls substituiert ist, und
- 15 Y eine Zahl zwischen 0 und 2 ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Metallocen-Rohprodukt das Verhältnis von Pseudo-Rac/Pseudo-Meso größer 1 ist.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Pseudo-Rac/Pseudo-Meso größer 4 ist.
9. Metallocen der Formel (II) erhältlich nach einem Verfahren
- 25 gemäß der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8.
10. Metallocen gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Metallocen der Formel (IV) handelt.
- 30 11. Metallocen gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Zirkoniumfragment die Bedeutung -zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2-methyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2-iso-
- 35 propyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2,4-dimethyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2,3-dimethyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2,4,6-trimethyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2-iso-propyl-5-methyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butyl-6-methyl-phenolat),
- 40 -zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-iso-propyl-phenolat), -zirkonium-monochloro-mono-(1-naphtholat) oder -zirkonium-monochloro-mono-(2-phenyl-phenolat) hat.
12. Metallocen gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es
- 45 zur Polymerisation eines oder mehrerer Olefine der Formel $R^a-C=CH-R^b$ verwendet wird, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwas-

serstoff mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten oder R^{α} und R^{β} zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden.

- 5 13. Verwendung einer Übergangsmetallverbindung der Formel (Ia), zur stereoselektiven Herstellung von Monoaryloxy-Metallocenen der Formel (II).

10

15



(Ia)

20

wobei die Symbole D, X, M und R^{3a-3e} die vorstehend genannte Bedeutung haben.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F17/00 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 20, 19 May 1997 (1997-05-19) Columbus, Ohio, US; abstract no. 264146, SCHMIDT, KATRIN ET AL: "Photochemical Isomerization of Me ₂ Si-Bridged Zirconocene Complexes. Application to Stereoselective Syntheses of ansa-Zirconocene Binaphtholat Stereoisomers" XP002128401 abstract	9-12
A	& ORGANOMETALLICS (1997), 16(8), 1724-1728 , --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 February 2000

Date of mailing of the international search report

03/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: onal Application No
PCT/EP 99/08854

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 17, 26 October 1992 (1992-10-26) Columbus, Ohio, US; abstract no. 171616, WANG, YING ET AL: "Reactions of sila-bridged biscyclopentadienyl IVB group metal dichlorides" XP002128402 abstract	9-12
A	& YOUJI HUAXUE (1992), 12(3), 286-90 , ---	1
X	DORMOND, A. ET AL: "Dynamic stereochemistry of titanium(III).fwdarw. titanium(IV) transformation for complexes with 2 cyclopentadienyl ligands" J. ORGANOMET. CHEM. (1979), 165(3), 319-27 , XP002128396 the whole document	9-12
A	---	1
X	DORMOND, ALAIN ET AL: "Aryloxy complexes of dicyclopentadienyltitanium(III) derivatives" J. ORGANOMET. CHEM. (1977), 125(1), 63-9 , XP002128397 the whole document	9-12
A	---	1
X	DORMOND, A. ET AL: "Pseudotetrahedral complexes of titanium with metal-centered chirality" J. ORGANOMET. CHEM. (1975), 101(1), 71-84 , XP002128398 the whole document	9-12
A	-----	1
A		1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. onales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08854

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F17/00 C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 20, 19. Mai 1997 (1997-05-19) Columbus, Ohio, US; abstract no. 264146, SCHMIDT, KATRIN ET AL: "Photochemical Isomerization of Me ₂ Si-Bridged Zirconocene Complexes. Application to Stereoselective Syntheses of ansa-Zirconocene Binaphtholat Stereoisomers" XP002128401 Zusammenfassung	9-12
A	& ORGANOMETALLICS (1997), 16(8), 1724-1728 , --- -/-	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Februar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08854

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 17, 26. Oktober 1992 (1992-10-26) Columbus, Ohio, US; abstract no. 171616, WANG, YING ET AL: "Reactions of sila-bridged biscyclopentadienyl IVB group metal dichlorides" XP002128402 Zusammenfassung	9-12
A	& YOUJI HUAXUE (1992), 12(3), 286-90 , ---	1
X	DORMOND, A. ET AL: "Dynamic stereochemistry of titanium(III).fwdarw. titanium(IV) transformation for complexes with 2 cyclopentadienyl ligands" J. ORGANOMET. CHEM. (1979), 165(3), 319-27 , XP002128396 das ganze Dokument	9-12
A	---	1
X	DORMOND, ALAIN ET AL: "Aryloxy complexes of dicyclopentadienyltitanium(III) derivatives" J. ORGANOMET. CHEM. (1977), 125(1), 63-9 , XP002128397 das ganze Dokument	9-12
A	---	1
X	DORMOND, A. ET AL: "Pseudotetrahedral complexes of titanium with metal-centered chirality" J. ORGANOMET. CHEM. (1975), 101(1), 71-84 , XP002128398 das ganze Dokument	9-12
A	-----	1
A		1